# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & $C^{ie}$,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

165460-64

Imprimé en France.

# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

**PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,**

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**TOME DEUX CENT CINQUANTE-HUITIÈME.**

DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL **1964**.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & C^ie^, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1964

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 2 MARS 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

---

## CORRESPONDANCE.

M. **René Willems**, à Bruxelles, élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale, adresse ses remerciements à l'Académie.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à l'une des Chaires de Physique générale dans ses rapports avec l'Industrie, vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers.

(Renvoi à la Section de Physique.)

M. **Robert Courrier** dépose sur le Bureau de l'Académie une plaquette à l'effigie de Pol Bouin, Membre non résidant, décédé.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Léon Binet** son livre : *Un médecin biologiste à la campagne*;

par M. **Albert Policard** un volume qu'il vient de publier dans la collection *Évolution des Sciences* éditée par la maison Masson. Dans cet Ouvrage, il donne un exposé des problèmes actuels sur les *Cellules vivantes et populations cellulaires. Points de vue dynamique et moléculaire.* Cet exposé s'adresse aux scientifiques et aux biologistes non spécialisés dans ces questions.

M. **Henri Moureu**, Directeur du Laboratoire Municipal de Paris, dépose un rapport sur les *Études de pollution atmosphérique dans le département de la Seine en 1962 : 1° Opératio.ı « Oxyde de carbone »; 2° Opération » Boucle de la Seine »; 3° Opération « Zones ans fumée ».*

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées et multicopiées de la correspondance :

1° Conférence donnée au Palais de la Découverte le 30 mars 1963, n° A 293, par RENÉ MOREAU : *Les équilibres linguistiques.*

2° National Academy of sciences of the United States of America : *Biographical Memoirs.* Volume XXXVII.

3° Université de Liège. Laboratoire de Biochimie : *Biochemical Evolution,* par MARCEL FLORKIN.

4° *Pol Bouin in Memoriam* par JEAN COMSA.

## DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Paris, le 27 février 1964, de M. **RAOUL COMBES**, Membre de la Section de Botanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **LUCIEN PLANTEFOL.**

## ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Physique, en remplacement de M. *Gustave Ribaud,* décédé.

67 Membres de l'Académie sont présents.

Le scrutin donne les résultats suivants :

| | 1er tour | 2e tour | 3e tour |
|---|---|---|---|
| Nombre de votants..... | 65 | 66 | 66 |
| | Nombre de suffrages. | | |
| M. Alfred Kastler......... | 25 | 33 | 36 |
| M. René Lucas............ | 25 | 30 | 30 |
| M. Yves Legrand.......... | 12 | 3 | |
| M. Jacques Yvon.......... | 3 | | |

M. **ALFRED KASTLER**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

A 15 h 55 m l'Académie se forme en Comité Secret.

## COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national d'histoire et philosophie des Sciences, division de logique, méthodologie et philosophie des sciences, sont désignés pour faire partie de la délégation française à l'Assemblée générale de cette division de l'Union internationale d'histoire et philosophie des sciences à Jérusalem (Israël), du 26 août au 2 septembre 1964 : MM. **Jean-Louis Destouches**, **Daniel Lacombe**, **Olivier Costa de Beauregard**, Mme **Paulette Février**, M. **Bernard Jaulin**. Mlles **Juliette Adda**, **Françoise Ville**, M. **Jean-Louis Krivine**.

La séance est levée à 18 h.

R. C.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### Ouvrages reçus pendant les séances de février 1964.

*Solvay. L'invention, l'homme, l'entreprise industrielle*, par Jacques Bolle, 1863-1963. Bruxelles, 1963; 2 vol. 34 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Collection médico-chirurgicale à révision annuelle. *Maladies allergiques*, par Pasteur Vallery-Radot, R. Wolfromm, J. Charpin, Bernard N. Halpern, avec la collaboration de P. André, J. Aubert, L. Auquier, J. Bailenger, J. G. Bernard, G. Biozzi, J. Blamoutier, P. Blamoutier, C. Boutin, P. Broustet, D. Brunet-Langot, G. Cabanieu, J. Cain, A. Chaput, A. Domart, B. Dreyfus, B. Duperrat, M. Fontaine, J. Gandon, A. P. Gauthier, Paule Gauthier-Villars, J. C. Gautier, P. Gervais, L. Guibert, J. Hewitt, G. Lagrue, R. Lange, Cl. Laroche, P. Liacopoulos, F. Lhermitte, P. Marland, P. Milliez, P. Nataf, R. Pautrizel, H. Sarles, J. Sclafer, E. Sidi, J. Turiaf, J. Vialatte. Paris, Éditions médicales Flammarion, 1963; 1 vol. 25 cm présenté par M. Robert Debré).

*Notice sur Jean-Lucien Andrieux*, 1887-1962, par André Chrétien. Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1963; 1 fasc. 27 cm.

*Une Note inédite de Lavoisier : Sur une matière qui peut suppléer en partie au salpêtre dans la fabrication de la poudre*, par René Fric, in *Archives internationales d'Histoire des Sciences*, n° 62, 1963. Paris, Hermann; 1 fasc. 24 cm.

Collection Grands classiques des sciences et des techniques « Un savant dans le texte ». *Pascal. Extraits des Traités de l'équilibre des liqueurs et de la pesanteur de la masse de l'air*, présentés par Jacques Payen. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 21 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

*Viruses, nucleic acids and cancer*, published by The University of Texas M. D. Anderson. Baltimore, The Williams and Wilkins Company, 1963; 1 vol. 24 cm.

Savoir en Histoire naturelle. XXVI. *Formulaire technique d'Anthropologie*, par Patrick Braun. Paris, Éditions Paul Lechevalier; 1 vol. 18 cm.

Congrès géologique international. *Lexique stratigraphique international.* Vol. 1. *Europe* (sous la direction de P. Pruvost). Fasc. 3 *a* : *Angleterre, Pays de Galles, Écosse* (sous la direction de W. F. Whittard et S. Simpson). Fasc. 3 *a*, XIII : *Néogène et Pléistocène* (sous la direction de K. P. Oakley, D. F. W. Baden-Powell). Vol. VIII. *Termes stratigraphiques majeurs. Article Pennsylvanian*, par Harold R. Wanless et Illustrations. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1963; 2 vol. et 1 pochette 21 cm.

*Émile Roubaud, biologiste. Sa contribution aux progrès de l'entomologie et de la parasitologie*, par Émile Roman. Extrait du *Bulletin mensuel de la Société linéenne de Lyon*, n° 1, 1964; 1 tirage à part 24 cm.

*Albert, Marcel, Germain, René Portevin*, 1880-1962, par Paul Bastien, in *Biographical memoirs of fellows of the Royal Society*, vol. 9, 1963; 1 extrait 25 cm.

*Paul Fallot* (25 *juin* 1889-21 *octobre* 1960). *Son œuvre marocaine*, par Georges Choubert. Extrait des *Notes du Service géologique du Maroc*, t. 22, 1963; 1 fasc. 27,5 cm.

Cahiers scientifiques, fasc. XXVIII, publiés sous la direction de Gaston Julia. *Fondements de l'analyse moderne*, par Jean Dieudonné. Avant-propos de M. Gaston Julia. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Étude du schéma de désintégration et des moments angulaires des niveaux excités du* Pm 147 *par des mesures de spectrographie et de corrélations angulaires*, par C. Philis. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2355. *Échanges d'ions dans le bleu d'Outremer, étudiés au moyen des traceurs radioactifs*, par Hervé Goenvec. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2327. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1963; 2 fasc. 27 cm.

*The elements of experimental embryology*, by JULIAN S. HUXLEY and G. R. DE BEER. New-York, London, University Press, 1963; 1 vol. 22 cm.

Ciba Foundation Symposium. *Disorders of language*, edited by A. V. S. DE REUCK and MAEVE O'CONNOR. London, J. A. Churchill, 1964; 1 vol. 21 cm.

Université de Paris. Palais de la Découverte. A. 297. *Le développement des applications de la télévision à l'enseignement*, par JEAN GANDILHON. D. 92. *Les sciences minéralogiques au XIX^e^ siècle (Minéralogie, Cristallographie, Lithologie)*, par JEAN ORCEL. Paris, 2 fasc. 18 cm.

*Étude des circuits électriques*. Tome II. *Régimes de fonctionnement*, par JEAN LAGASSE. Préface de M. LÉOPOLD ESCANDE. Paris, Eyrolles, 1963; 1 vol. 24 cm.

*Eugène Freyssinet*, 1879-1962. *Sa vie. Ses œuvres*. Paris, A. Lahure, 1963; 1 vol. 27 cm.

*Le Docteur Gérard Maurel*, 1887-1960. *Services, fonctions et travaux*. Abbeville, Imprimerie F. Paillart, 1963; 1 fasc. 23,5 cm.

*Cours d'électronique*. Tome 1. *Tubes semi-conducteurs et circuits*, par L. BOUCHET et A. MARTIN. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

*Sur l'émission parasite de la caméra électronique. Rôle des exoélectrons*, par MAURICE DUCHESNE, in *Notes et Informations*, fasc. XVII, n° 2, 1964. Observatoire de Paris; 1 fasc. 27 cm.

*Revue de Chimie minérale*, tome I, fasc. 1, 1964, sous la direction de ANDRÉ CHRÉTIEN. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 24 cm.

*Aspects of determination in the spider embryo*, by ANDREAS EHN. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1964; 1 fasc. 24,5 cm.

*En torno al ingeniero canario don Agustin de Bethencourt y Molina*, par ANTONIO RUIZ ALVAREZ. Las Palmas de Gran Canaria, El Museo Canario, 1961-1962; 1 fasc. 24,5 cm.

Bulletin de la Société Chimique de France, 1963, n^os^ 480 et 481. *Préparation de β-dicétones cyclaniques*. I. *Obtention d'α-amino (alkylidène et arylidène)-2 cyclanones*, par OLIVIER RIOBÉ, MAURICE LAMANT et FRANÇOIS BUSSIÈRE. II. *Obtention d'alcanoyl-2 et d'aroyl-2 cyclanones. Action de l'hydrazine et de l'hydroxylamine sur ces β-dicétones*, par MAURICE LAMANT, OLIVIER RIOBÉ et FRANÇOIS BUSSIÈRE; 2 extraits 27 cm.

*L'expérience. Intention et information efficace*, par ANDRÉ CAILLEUX. Paris, Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, s. d.; 1 extrait 23,5 cm.

Les cahiers techniques du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. X. *Les méthodes chimiques de dosage des oligoéléments. Usages biologiques*, par DIDIER BERTRAND. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1962; 1 fasc. 23,5 cm.

*Précis de Relativité restreinte*, par OLIVIER COSTA DE BEAUREGARD. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 16,5 cm.

*Précis de Physiologie*, par H. HERMANN et J. F. CIER. Tome I, fasc. 1. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 21,5 cm.

*Transformation de Fourier des pseudo-fonctions avec tables de nouvelles transformées*, par JEAN LAVOINE. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

*Acoustic Behaviour of animals*, by RENÉ-GUY BUSNEL. Amsterdam, London, New York, Elsevier publishing Company, 1963; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Maurice Fontaine).

*Recherches sur l'uricolyse chez les insectes*, par PIERRE RAZET. Thèse. Rennes, Imprimerie bretonne, 1961; 1 vol. 25 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Étude au moyen de circuits électroniques de certaines fluctuations aléatoires dans les mesures de radioactivité à bas niveau*, par DJAMCHID MOGHIMI. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2299. *Contribution à l'étude des réactions* $\pi^{\pm} + P \to \pi^{\pm} + P + \pi^0$ *entre* 0,5 *et* 1,5 GeV/c, par BERNARD THÉVENET. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2306. *Production d'un champ magnétique de* 1 600 000 At/m *dans un milieu non magnétique dont le volume est de* 0,5 dm$^3$, *enroulement refroidi à l'hydrogène liquide*, par PAUL GARIN. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2362. Centre d'études nucléaires de Saclay, 1963; 3 fasc. 27 cm.

Id. *Contribution à l'étude théorique des phénomènes d'ordre dans les propriétés électriques des alliages*, par MARIE-THÉRÈSE BEAL. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2304. Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Comportement électrochimique du platine en solution d'eau oxygénée*, par GÉRARD-HILAIRE PROST. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2334. Centre d'études nucléaires de Grenoble, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. Institut de Géologie et de Géophysique. *Stratigraphie des sédiments ordoviciens et soluriens de la vallée de la Moiero* par E. I. MJAGKOVA, O. I. NIKIFOROVA, A. A. VYSOTSKII i A. B. IVANOVSKIĬ. Moscou 1963; 1 vol. 25,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de Biologie. *Parasites et déprédateurs du Bombyx de Sibérie*, par NOKOLAÏ G. KOLOMIETS. Novosibirsk, 1962; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. Institut de la forêt et du bois. *Études sur l'hydrographie et sur le terrain dans les forêts naturelles et cultivées*. Moscou, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. Institut de Géologie. Filiale de Jakoutsk. *Principales étapes du développement géologique et perspectives pétrolifères de l'A. S. S. R. de Jakoutsk*. Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de Biologie et de Médecine expérimentale. *Électrochymographie dans le diagnostic des carences cardiaques*, par KONSTANTII A. KOCHARKO. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Institut de Géographie. *Les montagnes moyennes de la Selenga*, par NAMAL'JA V, FADEEVA. Oulan-Oude, Édition Bouriates, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Institut de l'écorce terrestre. *La retenue de Bratsk*. Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *La stratigraphie du Jurassique et du Crétacé du Nord de l'U. R. S. S.* Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de Biologie et Pédologie. *La végétation des Kouriles*, par D. P. VOROB'EV. Moscou, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. Institut Lesa. *Études dans le domaine de la chimie et de la technologie chimique de la lignine*. Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Karélie. *Bases biologiques d'une organisation rationnelle de l'élevage des poissons*, par M. V. BALAGOUROVA. Moscou, Leningrad, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de la R. S. S. de Géorgie. *Quelques méthodes de statistique mathématique*, par GVANDJI M. MANIJA. Tiflis, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de la R. S. d'Azerbaïdjan. Institut de Géologie. *Stratigraphie et faune des mollusques*, par M. A. BAGMANOV. Bakou, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de Biélorussie. Institut de Physique. *Réflexion de la lumière par des milieux absorbants*, par ANATOLIĬ P. PRICHIVALKO. Minsk., 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Étude ou mouvement de l'eau dans des lits découverts*, par E. P. KOVALENKO. Minsk, 1963; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de Physiologie. *Un type faible d'activité nerveuse supérieure chez les animaux*, par MIKHAIL S. KOLESNIKOV. Minsk, 1963; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Id. *Les ferrites et les éléments sans contacts*. Minsk, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Université de Moscou. *Étude sur les fleuves*, par BORIS A. APOLLOV. Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut de Géochimie et d'Analyse chimique. *Colloque d'Analyse organique*, 10-14 janvier 1961. Moscou, 1961; 1 vol. 22 cm) en langue russe).

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

## ALGÈBRE. — *Solution d'un problème universel relatif aux modules projectifs de classe zéro.* Note (*) de Mme Michèle Raynaud, présentée par M. René Garnier.

Soient $n$ et $q$ deux entiers positifs, $n \geqq q$. Considérons les triplets formés d'un anneau commutatif unitaire A, d'un A-module P et d'un isomorphisme : $P + A^q \rightrightarrows A^n$ (+ désignera toujours la somme directe). Donc, P est projectif de classe zéro. On va montrer qu'il existe un triplet universel pour cette propriété.

I. Construction du triplet solution du problème universel. — Soit un isomorphisme $f : A^q + P \rightrightarrows A^n$; on note $u$ le morphisme obtenu en composant $f^{-1}$ avec la projection de $P + A^q$ sur $A^q$, $\varphi$ celui qu'on obtient en composant l'injection de $A^q$ dans $P + A^q$ avec $f$; donc $u.\varphi = \mathrm{id}_{A^q}$. Si l'on rapporte $A^n$ et $A^q$ à leurs bases canoniques, $u$ et $\varphi$ peuvent être définis par des matrices $(a_{ji})$ et $(b_{ij})$; $u.\varphi = \mathrm{id}_{A^q}$ se traduit par les relations

$$\sum_{i=1}^{i=n} a_{ji} b_{ik} = \delta_{jk} \qquad (1 \leqq i \leqq n,\ 1 \leqq j \leqq q,\ 1 \leqq k \leqq q).$$

Soit $Z[X_{ji}, Y_{ij}]$ l'anneau des polynomes sur Z à $2nq$ indéterminées $X_{ji}$, $Y_{ij}$; l'idéal de $Z[X_{ji}, Y_{ij}]$ engendré par les éléments $\sum_{i=1}^{n} X_{ji} Y_{ik} - \delta_{jk}$, est un idéal propre $\mathfrak{A}$. Soit $A_0 = Z[X_{ji}, Y_{ij}]/\mathfrak{A}$ et $x_{ji}$ et $y_{ij}$ les images de $X_{ji}$ et $Y_{ij}$ dans $A_0$.

Soient $u_0$ l'application de $A_0^n$ dans $A_0^q$ définie par la matrice $(x_{ji})$, $\varphi_0$ l'application de $A_0^q$ dans $A_0^n$ définie par la matrice $(y_{ij})$. On a $u_0.\varphi_0 = \mathrm{id}_{A_0^q}$ d'après la construction de $A_0$; donc $\varphi_0(A_0^q)$ est un facteur direct de $A_0^n$. Soit $P_0 = A_0^n/\varphi(A_0^q)$ et $f_0$ l'isomorphisme correspondant de $A_0^q + P_0$ dans $A_0^n$.

Proposition 1. — *Soit un isomorphisme* $f : A^q + P \rightrightarrows A^n$; *alors il existe un dimorphisme*, $g : A_0 \to A$, $h : P_0 \to P$, *tel que le diagramme suivant soit commutatif :*

$$\begin{array}{ccc} A_0^n & \xrightarrow{g^n} & A^n \\ {\scriptstyle f_0}\uparrow\wr & & \wr\uparrow{\scriptstyle f} \\ P_0 + A_0^q & \xrightarrow[h+g^q]{} & P + A^q \end{array}$$

et $g$ et $h$ sont uniques.

En effet, il résulte de la commutativité du diagramme qu'on a nécessairement $g(x_{ji}) = a_{ji}$ et $g(y_{ij}) = b_{ij}$ quels que soient $i$ et $j$, ce qui prouve

l'unicité et l'existence de $g$. Alors, pour que $h$ réponde à la question, il faut et il suffit que $h$ rende le diagramme suivant commutatif :

$$\begin{array}{ccccccccc} 0 & \longrightarrow & A_0^q & \xrightarrow{v_0} & A_0^n & \longrightarrow & P_0 & \longrightarrow & 0 \\ & & \downarrow{\scriptstyle g^q} & & \downarrow{\scriptstyle g^n} & & \downarrow{\scriptstyle h} & & \\ 0 & \longrightarrow & A^q & \xrightarrow{v} & A^n & \longrightarrow & P & \longrightarrow & 0 \end{array}$$

où les lignes sont exactes; d'où l'existence et l'unicité de $h$.

COROLLAIRE. — P *est canoniquement isomorphe à* $P_0 \otimes_{A_0} A$, *où* A *est considéré comme* $A_0$*-module par l'application g.*

En effet, de la suite exacte scindée :

$$0 \to A_0^q \to A_0^n \to P_0 \to 0,$$

on déduit par tensorisation avec A la suite exacte :

$$0 \to A^q \to A^n \to P_0 \otimes_{A_0} A \to 0;$$

d'où $P \simeq P_0 \otimes_{A_0} A$.

II. PROPRIÉTÉS DE $Z[X_{ji}, Y_{ij}]/\mathfrak{A}$. — Désignons maintenant par A l'anneau $Z[X_{ji}, Y_{ij}]/\mathfrak{A}$. Soient toujours $x_{ji}$ et $y_{ij}$ les images canoniques de $X_{ji}$ et $Y_{ij}$ dans A. On a dans A les relations : $\sum_{i=1}^{n} x_{ji} y_{ik} - \delta_{jk} = 0$. Pour $k$ fixé et $j$ variable, les $q$ relations ainsi obtenues peuvent être considérées comme un système d'équations linéaires par rapport aux $n$ indéterminées $y_{ik}$; en faisant varier $k$, on obtient ainsi $q$ systèmes d'équations linéaires; ces systèmes peuvent se résoudre dans des localisés convenables de A.

Introduisons donc les déterminants $d_\alpha$ d'ordre $q$ de la matrice $(x_{ji})$, soit pour fixer les idées $d_1$ celui qu'on obtient en supprimant les $n - q$ dernières colonnes de $(x_{ji})$ et soit de même $D_1$ le polynome dét$(X_{ji'})$ $(1 \leq i' \leq q)$. On voit tout de suite qu'on a un isomorphisme du localisé $Z[X_{ji}, Y_{i''j}]_{D_1}$ par $D_1$, de l'anneau des polynomes à $(2n - q)\, q$ indéterminées $X_{ji}$, $Y_{i''j}$ (avec $q < i'' \leq n$, $1 \leq i \leq n$, $1 \leq j \leq q$) sur le localisé $A_{d_1}$, de A par $d_1$; cet isomorphisme étant obtenu en envoyant $X_{ji}$ sur $x_{ji}$ et $Y_{i''j}$ sur $y_{i''j}$. D'où le lemme :

LEMME. — *Les localisés* $A_{d_\alpha}$ *de* A *par un déterminant d'ordre* $q$ *de la matrice* $(x_{ji})$ *sont des localisés d'anneaux de polynomes; en particulier, ils sont réguliers et factoriels.*

Ceci va permettre de démontrer la proposition suivante :

PROPOSITION 2. — L'*anneau* A *est régulier et factoriel.*

On remarque que l'idéal de A engendré par les éléments $d_\alpha$ est A tout entier car leurs images dans un corps quotient $A/m$, où $m$ est un idéal maximal de A ne peuvent être toutes nulles [la matrice $(x_{ji})$ est de rang $q$ dans $A/m$].

Puisque les $A_{d_\alpha}$ sont réguliers, A est donc régulier.

De même, A n'a pas d'éléments nilpotents puisque les $A_{d_\alpha}$ n'en ont pas. Montrons que A est intègre. Il suffit alors de montrer que Spec A est irréductible. Or :

$$\operatorname{Spec} A = \bigcup_\alpha U_\alpha,$$

où $U_\alpha$ désigne l'ouvert des points où $d_\alpha \neq 0$. Les $U_\alpha$ sont irréductibles car $A_{d_\alpha}$ est intègre. Dire que Spec A est irréductible, c'est dire que $U_\alpha$ et $U_{\alpha'}$ ont un point commun quels que soient $U_\alpha$ et $U_{\alpha'}$. En fait, si $d_0 \neq d_\alpha, d_{\alpha'}$ on peut même trouver un point commun à $U_\alpha$ et $U_{\alpha'}$ qui n'appartienne pas à $U_0$. En effet, on peut trouver des éléments appartenant par exemple au corps des complexes C soient $a_{ji}$ ces éléments, satisfaisant à $D_\alpha D_{\alpha'}(a_{ji}) \neq 0$ et $D_0(a_{ji}) = 0$ (d'après le théorème des zéros de Hilbert). Les $a_{ji}$ étant ainsi choisis, on peut déterminer les $b_{ik}$ tels que $\sum_{i=1}^{n} a_{ji} b_{ik} - \delta_{jk} = 0$. A est donc intègre.

Pour montrer que A est factoriel, on applique le théorème de Nagata à A en considérant le localisé $A_{d_0}$ de A par $d_0$. Tout revient à voir que le quotient $A/d_0$ est intègre; on utilise pour cela la même méthode que pour montrer que A est intègre : si $d_\alpha \neq d_0$, soit $\bar{d}_\alpha$ l'image de $d_\alpha$ dans $A/d_0 = A'$.

On voit que :

$$A'_{d_\alpha} = Z[X_{jl}, Y_{l''j}]_{\frac{\Delta_\alpha}{(\Delta_0)}},$$

donc $A'_{d_\alpha}$ est intègre. D'autre part, les $\bar{d}_\alpha$ engendrent l'idéal A' et :

$$\operatorname{Spec} A' = \bigcup_{\alpha \neq 0} \overline{U}_\alpha, \qquad \text{avec} \quad \overline{U}_\alpha = U_\alpha \cap \complement U_0$$

deux ouverts quelconques $\overline{U}_\alpha$ et $\overline{U}_{\alpha'}$ ayant un point commun d'après ce qui précède, ce qui achève la démonstration.

III. Relations entre les $A_{n,q}$. — Pour chaque couple d'entiers positifs $n$, $q$, tels que $n \geqq q$, on vient de construire un anneau qu'on note maintenant $A_{n,q}$ et un module $P_{n,q}$, solution du problème universel posé dans I.

Du fait que $A^q_{n,q} + P_{n,q} \cong A^n_{n,q}$, on déduit : $A^{q+1}_{n,q} + P_{n,q} \cong A^{n+1}_{n,q}$; d'après la propriété universelle de $A_{n+1,q+1}$ on a donc un morphisme :

$$A_{n+1,q+1} \to A_{n,q}$$

et $P_{n,q} = P_{n+1,q+1} \otimes_{A_{n+1,q+1}} A_{n,q}$.

En particulier si $P_{n,q}$ n'est pas libre, il en est de même de $P_{n+1,q+1}$.

De la relation

$$A^{q-1}_{n,q} + (A_{n,q} + P_{n,q}) = A^n_{n,q}$$

on déduit de même l'existence d'un morphisme :

$$A_{n,q-1} \to A_{n,q}.$$

Il serait intéressant de montrer que les $P_{n,q}$ ne sont pas libres pour $n > q + 1$. Pour $n = q + 1$, on voit que les $P_{n,q}$ sont libres; en effet, on peut trouver une matrice à $n$ lignes et $n$ colonnes à coefficients dans $A_{n,q}$, inversible, dont la $j^{\text{ième}}$ colonne, pour $j \neq n$, est formée des éléments $y_{ij}$ ($1 \leqq i \leqq n$), puisque d'après II les $d_\alpha$ qui sont les mineurs des éléments de la dernière colonne engendrent $A_{n,q}$. Ceci montre que $\varphi(A^q_{n,q})$ a un supplémentaire dans $A^n$, et par suite que $P_{n,q}$ est libre.

On retrouve le fait suivant :

Corollaire. — *Si* P *est un* A-*module tel que :* $P + A^q = A^{q+1}$, *alors* P *est libre.*

En effet, $P = P_{q+1,q} \otimes_{A_{q+1,q}} A$, où $P_{q+1,q}$ est libre.

(*) Séance du 17 février 1964.

(*École Normale Supérieure de Jeunes filles, 48, boulevard Jourdan, Paris, 14*e.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Produit croisé de catégories.*

Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les notions de produit croisé et d'homomorphisme croisé sont généralisées au cas d'une catégorie munie d'une catégorie d'opérateurs. Application à la cohomologie d'ordre 1 d'une catégorie, à valeurs dans une catégorie. Catégorie de cohomologie centrale d'ordre 1.

Nous reprenons les notations de (1).

1. Produit croisé.

*Définition.* — On dit que $\Sigma^{\cdot}$ est une *catégorie munie d'une catégorie d'opérateurs* $C^{\cdot}$, la loi de composition étant $\varkappa$, si $C^{\cdot}$ est une catégorie d'opérateurs (1) sur la classe $\Sigma$ relativement à $\varkappa$ et si les conditions suivantes sont vérifiées, où $f \in C$, $z \in \Sigma$, le composé $\varkappa(f, z)$, s'il est défini, étant noté $fz$ :

1° $\Sigma^{\cdot}$ est une catégorie.

2° Si $z'.z$ est défini dans $\Sigma^{\cdot}$ et si $f(z'.z)$ est défini, alors $fz'$ et $fz$ sont définis et l'on a $f(z'.z) = (fz').(fz)$.

3° Si $s \in \Sigma^{\cdot}_0$ et si $fs$ est défini, alors $fs \in \Sigma^{\cdot}_0$.

Si $z \in \Sigma$, l'unité $e$ de $C^{\cdot}$ telle que $ez$ soit défini est désignée par $\pi_0(z)$.

Cette définition entraîne que, pour tout $e \in C^{\cdot}_0$, $\pi_0^{-1}(e)$ est une sous-catégorie $F(e)$ de $\Sigma^{\cdot}$ et que, pour tout $f \in C$, $e = \alpha(f)$ et $e' = \beta(f)$, le triplet $(F(e'), \tilde{f}, F(e))$ est un foncteur $F(f)$, où $\tilde{f}$ est l'application : $z \to fz$; c'est-à-dire $(C^{\cdot}, F)$ est une espèce de morphismes (1). Inversement, si $(C^{\cdot}, F)$ est une espèce de morphismes telle que $\alpha(F) = C^{\cdot}$, la catégorie somme des catégories $F(e)$, où $e \in C^{\cdot}_0$, est une catégorie munie de la catégorie d'opérateurs $C^{\cdot}$.

Soit $\Sigma^{\cdot}$ une catégorie munie d'une catégorie d'opérateurs $C^{\cdot}$, la loi de composition étant $\varkappa$. Alors $[C^{\cdot}, \pi_0, \Sigma]$ est une espèce de structures admettant $[C^{\cdot}, \pi'_0, \Sigma_0^{\cdot}]$ pour sous-espèce de structures (2), où $\pi'_0$ est une restriction de $\pi_0$. Soit $(C^{\cdot}, \pi, S^{\cdot})$ la catégorie des hypermorphismes associée à $[C^{\cdot}, \pi'_0, \Sigma^{\cdot}_0]$ [les éléments de $S$ sont donc (2) les couples $(f, s) \in C \times \Sigma^{\cdot}_0$ tels que $\alpha(f) = \pi'_0(s)$].

Soit $\hat{\Sigma}$ la classe des triplets $(z, f, s)$ tels que

$$(f, s) \in S, \qquad z \in \Sigma \qquad \text{et} \qquad fs = \alpha(z).$$

Soit $\hat{\Sigma}^{\cdot}$ la classe multiplicative obtenue en munissant $\hat{\Sigma}$ de la loi de composition définie par

$$((z', f', s'), (z, f, s)) \to (z'.f'z, f'.f, s)$$

si, et seulement si, $s' = \beta(z)$.

Théorème. — *$\hat{\Sigma}^{\cdot}$ est une catégorie; $\Sigma^{\cdot}$ et $S^{\cdot}$ s'identifient à des sous-catégories de $\hat{\Sigma}^{\cdot}$. De plus, $C^{\cdot}$ est une catégorie quotient* (1) *de $\hat{\Sigma}^{\cdot}$, le foncteur projection étant défini par $\hat{\pi} : (z, f, s) \to f$.*

Les unités de $\tilde{\Sigma}^{\bullet}$ sont identifiées aux unités de $\Sigma^{\bullet}$.

THÉORÈME. — *Si* $C^{\bullet}$ *est un groupoïde,* $\tilde{\Sigma}^{\bullet}$ *est une catégorie équivalente à la catégorie* $\tilde{\Sigma}_1^{\bullet}$ *dont les éléments sont les couples* $(z, f)$ *tels que*

$$f \in C, \quad z \in \Sigma \quad \text{et} \quad \beta(f)z \text{ est défini},$$

*munie de la loi de composition*

$$((z', f'), (z, f)) \to (z'.f'z, f'.f) \quad \text{si, et seulement si,} \quad \alpha(z') = \beta(f'z).$$

*Exemple.* — Si $C^{\bullet}$ et $\Sigma^{\bullet}$ sont des groupes, alors $\tilde{\Sigma}_1^{\bullet}$ est le produit croisé $C^{\bullet} \times_{\times} \Sigma^{\bullet}$ [*voir* (3)].

*Définition.* — $\tilde{\Sigma}^{\bullet}$ sera appelé le *produit croisé* de $C^{\bullet}$ et de $\Sigma^{\bullet}$ et sera désigné par le symbole $C^{\bullet} \times_{\times} \Sigma^{\bullet}$.

2. HOMOMORPHISMES CROISÉS.

PROPOSITION. — *Pour que* $(\tilde{\Sigma}^{\bullet}, \Phi, C^{\bullet})$ *soit un foncteur section de* $(C^{\bullet}, \tilde{\pi}, \tilde{\Sigma}^{\bullet})$ *il faut et il suffit que, pour tout* $f \in C$, *on ait*

$$\Phi(f) = (\varphi(f), f, \varphi(\alpha(f))),$$

*où* $\varphi$ *est une application de* C *dans* $\Sigma$ *vérifiant les conditions*

$$\text{(H)} \quad \pi\varphi(f) = \beta(f), \quad \varphi(C_0^{\bullet}) \subset \Sigma_0^{\bullet} \quad \text{et} \quad \varphi(f'.f) = \varphi(f').f'\varphi(f) \quad \text{si} \quad \alpha(f') = \beta(f).$$

*Définition.* — On appelle *homomorphisme croisé* un triplet $(\Sigma^{\bullet}, \varphi, C^{\bullet})$ tel que $\varphi$ soit une application de C dans $\Sigma$ vérifiant la condition (H). On appelle *foncteur croisé associé à* l'homomorphisme croisé $(\Sigma^{\bullet}, \varphi, C^{\bullet})$ le foncteur $(\tilde{\Sigma}^{\bullet}, \Phi, C^{\bullet})$ correspondant.

*Exemple.* — Si $C^{\bullet}$ et $\Sigma^{\bullet}$ sont des groupes, on retrouve la notion habituelle d'homomorphisme croisé [*voir* (3)].

PROPOSITION. — *Pour que le foncteur croisé* $(\tilde{\Sigma}^{\bullet}, \Phi, C^{\bullet})$ *associé à* $(\Sigma^{\bullet}, \varphi, C^{\bullet})$ *soit un foncteur section de* $(C^{\bullet}, \pi, S^{\bullet})$, *il faut et il suffit qu'on ait* $\varphi(C) \subset \Sigma_0^{\bullet}$.

Soit $(S^{\bullet}, \Phi, C^{\bullet})$ un foncteur section de $(C^{\bullet}, \pi, S^{\bullet})$. Soit $\tau$ une application de C dans le groupoïde $\Sigma_{\gamma}^{\bullet}$ des éléments inversibles de $\Sigma^{\bullet}$ telle que, pour tout $e \in C_0^{\bullet}$, on ait

$$\alpha(\tau(e)) = \Phi(e).$$

Remarquons que la seule donnée de $\varphi$ définit $\Phi$, puisque

$$\Phi(f) = (f, \alpha(\tau(e))) \quad \text{pour tout } f \in C, \quad \text{où} \quad e = \alpha(f).$$

Soit $\varphi_{\tau}$ l'application

$$f \to \tau(e').f\tau(e)^{-1}, \quad \text{où} \quad f \in C, \quad e = \alpha(f) \quad \text{et} \quad e' = \beta(f).$$

PROPOSITION. — $(\Sigma^{\bullet}, \varphi_{\tau}, C^{\bullet})$ *est un homomorphisme croisé; soit* $\Phi_{\tau}$ *le foncteur croisé associé. Alors* $(\Phi_{\tau}, \tau, \Phi)$ *est une équivalence naturelle,* $\Phi$ *étant considéré comme un foncteur de* $C^{\bullet}$ *vers* $\tilde{\Sigma}^{\bullet}$.

*Exemple.* — Si $C^\cdot$ et $\Sigma^\cdot$ sont des groupes, la donnée d'une application $\tau$ vérifiant les conditions précédentes est équivalente à la donnée d'un élément $a$ de $\Sigma$; par suite, $\varphi_\tau$ est un homomorphisme croisé principal.

*Définition.* — Un homomorphisme croisé de la forme $(\Sigma^\cdot, \varphi_\tau, C^\cdot)$ sera appelé *homomorphisme croisé principal.*

Théorème. — *L'application*

$$(\Sigma^\cdot, \varphi_\tau, C^\cdot) \to (\Phi_\tau, \tau, \Phi)$$

*est une bijection de la classe des homomorphismes croisés principaux sur la classe des équivalences naturelles* $(\Phi', \tau, \Phi)$ *telles que* $\tau(C_0^\cdot) \subset \Sigma_\gamma^\cdot$.

3. Classes de cohomologie d'ordre i.

Proposition. — *Soient* $\bar{\varphi}$ *et* $\bar{\varphi}'$ *deux homomorphismes croisés,* $\Phi$ *et* $\Phi'$ *les foncteurs croisés correspondants. Soit* $\tau$ *une application de* $C_0^\cdot$ *dans* $\Sigma_\gamma^\cdot$. *Pour que* $(\Phi', \tau, \Phi)$ *soit une équivalence naturelle, il faut et il suffit qu'on ait*

$$(\mathrm{H}') \quad \tau(e').\varphi(f) = \varphi'(f).f\tau(e) \quad \textit{pour tout } f\in C, \quad \textit{où} \quad e=\alpha(f) \quad \textit{et} \quad e'=\beta(f).$$

*Définition.* — On appelle *équivalence croisée* un triplet $(\bar{\varphi}', \tau, \bar{\varphi})$, où $\bar{\varphi}$ et $\bar{\varphi}'$ sont deux homomorphismes croisés et $\tau$ une application de $C_0^\cdot$ dans $\Sigma_\gamma^\cdot$ vérifiant la condition (H').

Soit $Z^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ la classe des homomorphismes croisés $(\Sigma^\cdot, \varphi, C^\cdot)$ et soit $B^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ la sous-classe formée des homomorphismes croisés principaux. Soit $\rho$ la relation d'équivalence sur $Z^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ définie par :

$\bar{\varphi} \sim \bar{\varphi}'$ si, et seulement si, il existe une équivalence croisée $(\varphi', \tau, \bar{\varphi})$.

*Définition.* — Une classe d'équivalence de $Z^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ module $\rho$ sera appelée *classe de cohomologie d'ordre* i. La classe des classes de cohomologie d'ordre i sera désignée par $H^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$.

$B^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ est une sous-classe saturée relativement à $\rho$; mais elle peut contenir plusieurs classes de cohomologie d'ordre i, si $F(e)$ n'est pas un groupoïde transitif pour tout $e\in C_0^\cdot$.

4. Homomorphismes croisés centraux. — Pour tout $s\in\Sigma_0^\cdot$, nous désignerons par $s.\Sigma.s$ la classe des $z\in\Sigma$ tels que $\alpha(z) = \beta(z) = s$, par $G_s$ le sous-demi-groupe de $\Sigma^\cdot$ formé des $z\in s.\Sigma.s$ tels que, pour tout $z'\in s.\Sigma.s$, on ait $z'.z = z.z'$.

*Définition.* — On appelle *section centrale* de $\tilde{\Sigma}^\cdot$ une sous-catégorie H de $\tilde{\Sigma}^\cdot$ vérifiant les conditions suivantes :

1° La restriction de $\tilde{\pi}$ à $H\cap S$ est une bijection sur C;

2° Pour tout $s\in H_0^\cdot$, on a $H\cap s.\Sigma.s = G_s$.

Une section centrale $H^\cdot$ de $\tilde{\Sigma}^\cdot$ étant la sous-catégorie de $\tilde{\Sigma}^\cdot$ engendrée par les sous-classes $H\cap S$ et $G_s$, où $s\in H_0^\cdot$, elle est entièrement déterminée par la seule donnée de $H_0^\cdot$.

*Définition.* — On appelle *homomorphisme croisé central* un homomorphisme croisé $(\Sigma^\cdot, \varphi, C^\cdot)$ tel que, si $f\in C$ et $e=\beta(f)$, on ait $\varphi(f)\in G_s$,

où $s = \varphi(e)$. Soit $Z^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ la sous-classe de $Z^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ formée des homomorphismes croisés centraux et soit

$$B^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot) = Z^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot) \cap B^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot).$$

THÉORÈME. — *Il existe une injection canonique* $\gamma$ *de* $Z^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ *dans la classe des foncteurs* $(H^\cdot, \tilde{\Phi}, H^\cdot)$ *vérifiant les conditions :*

1° $H^\cdot$ *est une section centrale de* $\tilde{\Sigma}^\cdot$.

2° $\tilde{\pi}.\tilde{\Phi}$ *est la restriction de* $\tilde{\pi}$ *à* H.

3° *La restriction de* $\tilde{\Phi}$ *à* $H \cap \Sigma$ *est l'application identique.*

*Il existe une bijection canonique de* $B^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ *sur la classe réunion des centres des sections centrales de* $\tilde{\Sigma}^\cdot$ (le centre d'une catégorie est la classe des automorphismes naturels du foncteur Identité).

Si $\overline{\varphi} \in Z^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$, alors $\overline{\varphi}(C^\cdot_0)$ est la classe des unités d'une section centrale $H^\cdot$ de $\tilde{\Sigma}^\cdot$ et l'application $\tilde{\Phi}$ :

$$(z, f, s) \to (z.\varphi(f), f, s), \quad \text{où} \quad (z, f, s) \in H,$$

définit un foncteur $\gamma(\overline{\varphi})$ de $H^\cdot$ vers $H^\cdot$.

THÉORÈME. — $Z^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ *est une catégorie, dont* $B^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ *est une sous-catégorie, pour la loi de composition définie par*

$$(\varphi', \varphi) \to \overline{\varphi}'.\overline{\varphi}, \qquad \textit{où} \quad \overline{\varphi}'.\overline{\varphi}(f) = \overline{\varphi}'(f).\overline{\varphi}(f)$$

*si, et seulement si,* $\alpha(\overline{\varphi}'(f)) = \beta(\overline{\varphi}(f))$ *pour tout* $f \in C$.

Les unités de $Z^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ sont les homomorphismes croisés principaux $\overline{\varphi}$ tels que $\overline{\varphi}(C) \subset \Sigma^\cdot_0$.

*Remarque.* — Si $\overline{\varphi}$ et $\overline{\varphi}'$ sont deux homomorphismes croisés quelconques, en général $\overline{\varphi}'.\overline{\varphi}$, même s'il est défini, n'est pas un homomorphisme croisé. La sous-classe de $Z^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ formée des $\overline{\varphi}$ tels que $\alpha(\overline{\varphi}(f)) = \beta(\overline{\varphi}(f))$ pour tout $f \in C$ est toutefois un graphe multiplicatif pour la loi de composition : $(\overline{\varphi}', \overline{\varphi}) \to \overline{\varphi}'.\overline{\varphi}$, si, et seulement si, $\overline{\varphi}'.\overline{\varphi} \in Z^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$.

THÉORÈME. — $Z^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ *admet une catégorie quotient* [1] $H^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ *par la relation d'équivalence* $\rho_c$ *déduite de* $\rho$; *les unités de cette catégorie sont les classes* $\overline{\varphi}$ mod $\rho_c$ *telles que* $\overline{\varphi} \in B^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$.

*Définition.* — $H^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$ sera appelé *catégorie de cohomologie centrale d'ordre* 1.

*Exemple.* — Si $C^\cdot$ est un groupe et $\Sigma^\cdot$ un groupe abélien,

$$H^1_c(\Sigma^\cdot, C^\cdot) = H^1(\Sigma^\cdot, C^\cdot)$$

est le groupe de cohomologie d'ordre 1 [*voir* [3]].

(*) Séance du 24 février 1964.

[1] *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1198, 1891 et 5031.

[2] CH. EHRESMANN, *Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle*, Paris, III, 1961.

[3] S. MAC LANE, *Homology*, Springer-Verlag, 1963.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

ALGÈBRE DE BANACH. — *Sur les formes positives d'une algèbre de Banach.* Note (*) de M. **Nicholas Th. Varopoulos**, présentée par M. Jean Leray.

Dans une algèbre de Banach involutive à unité approchée toute forme positive est continue.

DÉFINITION. — Nous dirons qu'une algèbre de Banach R, involutive, a une unité approchée s'il existe un $A > 0$ tel que pour $x_i \in R$ $(1 \leq i \leq n)$ et $\varepsilon > 0$, il existe $e \in R$ tel que

$$\| e \| < A \qquad \text{et} \qquad \| ex_i - x_i \| < \varepsilon.$$

*Note.* — Nous supposerons toujours $A > 1$, ce qui n'est pas restrictif. Aussi, compte tenu de l'involution, la définition est symétrique par rapport à la multiplication à droite et à gauche.

Nous démontrerons :

THÉORÈME. — *Dans une algèbre de Banach involutive à unité approchée toute forme positive est continue.*

Nous noterons R une algèbre de Banach involutive à unité approchée, et $\tilde{R} = R + I.C$ l'algèbre déduite de R par adjonction d'un élément unité I.

Nous poserons $\gamma = 1/4A$ pour $A > 1$.

Pour $e \in R$ tel que $\| e \| < A$, nous poserons

$$\alpha(e) = \alpha = [(1-\gamma)\,I + \gamma e]^{-1} \in \tilde{R}.$$

Observons tout de suite que $\| \alpha \| < B$ (B, constante indépendante de $e$).

LEMME 1. — *Pour tout* $r \in R$ *et* $\varepsilon > 0$, *il existe* $\eta > 0$ *tel que les conditions :*

$$e \in R, \quad \| e \| < A, \quad \| er - r \| < \eta \qquad \textit{entrainent} \quad \| \alpha r - r \| < \varepsilon.$$

Le lemme est dû à P. Cohen (¹).

LEMME 2. — *Étant donné* $r_n \in R$ $(n \geq 1)$, $r_n \xrightarrow[n \to \infty]{} 0$ *une suite convergente vers zéro, il existe* $p$, $s_n \in R$ $(n \geq 1)$ *tels que*

$$s_n \xrightarrow[n \to \infty]{} 0 \qquad \textit{et} \qquad r_n = p s_n \quad \textit{pour tout } n \geq 1.$$

Nous construirons dans R une suite d'éléments $e_n \in R$ $(n \geq 1)$ satisfaisant les conditions suivantes pour $n = 1, 2, \ldots$ :

$$P_n : \ \| e_n \| < A \qquad \textit{et si} \qquad x_n = \sum_{k=1}^{n} \gamma (1-\gamma)^{k-1} e_k + (1-\gamma)^n I \in \tilde{R},$$

*alors* $t_n = (x_n)^{-1} \in \tilde{R}$ *existe et satisfait aux conditions* $\| t_n r_q - t_{n-1} r_q \| < 1/2^n$ *pour tout* $q \geq 1$, *où nous interprétons* $t_0 = I$.

Compte tenu du lemme 1 et du fait que $r_q \xrightarrow[q\to\infty]{} 0$ nous voyons que $e_1$ peut être choisi, satisfaisant à la condition $P_1$.

Supposons donc par induction que les $e_k$ pour $1 \leq k \leq n$ sont déjà choisis satisfaisant à $P_k$ pour $1 \leq k \leq n$.

Soit $e_{n+1} \in R$, $\| e_{n+1} \| < A$ quelconque et notons par

$$\alpha_{n+1} = \alpha(e_{n+1}), \qquad e'_k = \alpha_{n+1} e_k \qquad \text{pour} \quad 1 \leq k \leq n,$$

et par

$$x'_n = \sum_{k=1}^{n} \gamma(1-\gamma)^{k-1} e'_k + (1-\gamma)^n I$$

et

$$x_{n+1} = [(1-\gamma) I + \gamma e_{n+1}] x'_n.$$

Alors, puisque les éléments inversibles d'une algèbre de Banach forment un sous-ensemble ouvert et que la fonction $g(r) = r^{-1}$ est continue sur cet ensemble, nous voyons que si $e_{n+1}$ est tel que

$$\| e_k - e'_k \| < \epsilon_{n+1} \qquad (1 \leq k \leq n),$$

pour une valeur bien choisie de $\epsilon_{n+1}$, $(x'_n)^{-1}$ existe, et $\| t_n - (x'_n)^{-1} \|$ est arbitrairement petit avec $\epsilon_{n+1}$.

Alors, puisque $t_{n+1} = (x_{n+1})^{-1} = (x'_n)^{-1} \alpha_{n+1}$, nous avons

$$\| t_{n+1} r_q - t_n r_q \| \leq \| (x'_n)^{-1} - t_n \| . \| \alpha_{n+1} r_q \| + \| t_n \| . \| \alpha_{n+1} r_q - r_q \|,$$

donc en choisissant $\epsilon_{n+1}$ assez petit, et en tenant compte du lemme 1 et du fait que $r_q \xrightarrow[q\to\infty]{} 0$, et aussi du fait que $\| \alpha_{n+1} \|$ est borné pour $\| e_{n+1} \| < A$, nous voyons que $e_{n+1}$ peut être choisi satisfaisant à la condition $P_{n+1}$. Ceci termine la construction de la suite cherchée.

Nous avons alors pour tout $n \geq 1$ et $q \geq 1$

$$r_q = x_n t_n r_q$$

et

$$x_n \xrightarrow[n\to\infty]{} \sum_{k=1}^{\infty} \gamma(1-\gamma)^{k-1} e_k = p \in R.$$

Aussi, pour tout $q \geq 1$, $\{ t_n r_q \}_{n \geq 1}$ est une suite de Cauchy en $n$, et ceci uniformément pour $q \geq 1$; par conséquent, il existe $s_q \in R$ tel que pour tout $q \geq 1$, $t_n r_q \xrightarrow[n\to\infty]{} s_q$ uniformément en $q$, donc puisque pour tout $n \geq 1$, $t_n r_q \xrightarrow[q\to\infty]{} 0$, nous avons aussi $s_q \xrightarrow[q\to\infty]{} 0$ et aussi pour tout $q \geq 1$, $r_q = p s_q$.

C. Q. F. D.

*Démonstration du théorème.* — Soit $f$ une forme positive sur R. Introduisons la notation $f_a(u) = f(aua^*)$ pour $a \in R$, et observons tout de suite que $f_a$ est une forme positive sur R qui est de plus continue, puisqu'elle peut s'étendre en une forme positive sur $\tilde{R}$ tout entière ([2]) qui possède une unité ([3]).

Observons aussi que compte tenu de l'indentité :

$$\mathrm{H} f(buc) = f_{(b+c^*)}(u) - f_{(b-c^*)}(u) + i f_{(b+ic^*)}(u) - i f_{(b-ic^*)}(u)$$

pour $b$, $c$, $u \in \mathrm{R}$, la forme linéaire sur R,

$${}_b f_c : \quad u \to f(buc) \quad \text{est continue.}$$

Soit alors une suite quelconque $a_n \xrightarrow[n\to\infty]{} 0$, $a_n \in \mathrm{R}$; en utilisant le lemme 2, deux fois, à droite et à gauche, nous voyons qu'il existe $b$, $c \in \mathrm{R}$ et $d_n \xrightarrow[n\to\infty]{} 0$, $d_n \in \mathrm{R}$ $(n \geq 1)$ tels que $a_n = b d_n c$ pour $n \geq 1$, donc $f(a_n) = f(b d_n c) \xrightarrow[n\to\infty]{} 0$ compte tenu de la continuité de la forme ${}_b f_c$.

C. Q. F. D.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) P. Cohen, *Duke Math. J.*, 26, 1959, p. 199.

(2) N. Th. Varopoulos, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1121.

(3) M. A. Naimark, *Normed Rings*, § 10, n° 4.

(*Cité universitaire, Fondation Hellénique, 47 B, boulevard Jourdan, Paris, 14e.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Espaces intermédiaires entre l'espace des suites à croissance lente et l'espace des suites à décroissance rapide.* Note (*) de M^me **Nimet Deutsch**, présentée par M. Jean Leray.

On construit à l'aide des méthodes développées dans trois Notes précédentes (1), des espaces intermédiaires entre l'espace des suites à décroissance rapide et l'espace des suites à croissance lente. On en déduit l'existence d'espaces intermédiaires pour des couples d'espaces de distributions.

1. Soit $(s)$ l'espace échelonné (2) des suites à décroissance rapide : $(s) = \{ (\xi_n) \in \mathbf{C}^{\mathbf{N}};$ pour tout $m \in \mathbf{N}$, $(n^m \xi_n) \in l_1 \}$ (3), muni de la topologie définie par la famille des semi-normes

$$p_m((\xi_n)) = \| (n^m \xi_n) \|_{l^1}$$

et par $(s')$ son dual fort ou espace de Köthe des suites à croissance lente. On a alors le

Lemme 1. — *Si* $a = (a_i) \in (s')$, *l'espace* $\mathrm{N}(a; (s), (s'))$ (4), *s'identifie à l'espace des suites* $(b_j) \in (s')$ *telles qu'on puisse déterminer deux entiers* $m_0$ *et* $n_0$ *positifs, tels que pour tout* $m$ *et tout* $n$ *dans* $\mathbf{N}$, *on puisse trouver une constante* $\mathrm{C}_{mn} > 0$ *telle que*

$$|a_i b_j| \leq \mathrm{C}_{mn} \left( \frac{i^{m_0}}{j^n} + \frac{j^{n_0}}{i^m} \right) \quad \text{pour tout } i, j \in \mathbf{N}.$$

*Notations.* — Si $a \in (s')$, on note pour tout $r \in \mathbf{N}$ par $(i_{k,r}^{(a)})$ la suite ordonnée croissante des entiers tels que $k^r \leq |a_{i_{k,r}^{(a)}}|$ $(k \in \mathbf{N})$.

Pour tout $r \in \mathbf{N}$, on note par $\mathrm{K}_r(a)$ l'ensemble des entiers $(i_{k,r}^{(a)})$ quand $k$ varie dans $\mathbf{N}$. Alors $\mathrm{K}_{r+1}(a) \subset \mathrm{K}_r(a)$, pour tout $r$ dans $\mathbf{N}$, et l'on note par $\mathrm{R}(a)$ le plus grand des entiers tels que l'ensemble $\mathrm{K}_r(a)$ soit infini. On pose

$$\mathrm{K}(a) = \bigcup_{r \leq \mathrm{R}(a)} \mathrm{K}_r(a).$$

Si $\mathrm{A} \subset \mathbf{N}$ et si $a \in (s')$, on note par $a_{\mathrm{A}}$ la suite $(a_{\mathrm{A}})_i = a_i$ si $i \in \mathrm{A}$, $(a_{\mathrm{A}})_i = 0$ si $i \notin \mathrm{A}$. On note enfin par $\varphi(\mathrm{A})$ la suite caractéristique de A, égale à 1 sur A et à 0 ailleurs.

Soit $a$ un élément de $(s')$, $a$ n'appartenant pas à $(s)$. D'après le lemme 1, pour caractériser les éléments $b$ de $\mathrm{N}(a; (s), (s'))$ on est amené à caractériser les suites doubles $(i_{k',r'}^{(b)})$, $r' \leq \mathrm{R}'(b) < \infty$, $k' \in \mathbf{N}$, telles qu'on puisse déterminer deux entiers positifs $m_0$ et $n_0$ tels que pour tout $m, n \in \mathbf{N}$, il existe une constante positive $\mathrm{C}_{mn}$ telle que

$$\mathrm{C}_{mn} \leq \frac{[i_{k,r}^{(a)}]^{m_0 - r}}{[i_{k',r'}^{(b)}]^{n+r'}} + \frac{[i_{k',r'}^{(b)}]^{n_0 - r'}}{[i_{k,r}^{(a)}]^{m+r}}; \qquad k, k' \in \mathbf{N}; \quad r \leq \mathrm{R}(a); \quad r' \leq \mathrm{R}(b).$$

On a alors la

PROPOSITION. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* $N(a; (s), (s'))$ *soit algébriquement non trivial* (5), *est que la suite* $(i_{k,r}^{(a)})$ *vérifie la condition suivante :*

*Il existe une suite entière positive, strictement croissante* $(k_{\sigma,r})$ $[\sigma \in N, r \leq R(a)]$, *telle que*

*a.* $i_{k_{\sigma,r};r}^{(a)} \geq i_{k_{\sigma,r+1};r+1}^{(a)}$, $i_{k_{\sigma,r+1};r}^{(a)} \leq i_{k_{\sigma,r+1};r+1}^{(a)}$, *pour tout* $\sigma \in N$ *et tout* $r \leq R(a)$;

*b. pour tout* $\alpha > 0$ *et tout* $r \leq R(a)$, *il existe deux constantes* $> 0$, $C_\alpha^{(r)}$ *et* $C_\alpha^{\prime(r)}$ *telles que*

$$i_\sigma(a) = \operatorname*{Inf}_{r' \leq R(a)} (i_{k_{\sigma,r'+1};r'}^{(a)}) \geq C_\alpha^{(r)} (i_{k_{\sigma,r};r}^{(a)})^\alpha,$$

$$i'_\sigma(a) = \operatorname*{Sup}_{r' \leq R(a)} (i_{k_{\sigma,r'};r'}^{(a)}) \leq C_\alpha^{\prime(r)} (i_{k_{\sigma,r+1};r}^{(a)})^{\frac{1}{\alpha}}$$

*pour tout* $\sigma \in N$.

On peut alors caractériser $N(a; (s), (s'))$ dans un cas particulier.

Si $p \in \mathbf{Z}$ et si $A \subset N$, on notera :

$$\binom{(p)}{s'_A} = \{ b \in (s') ; \text{ il existe } \varepsilon > 0 \text{ tel que si } b_j = 0, j \notin A, |b_j| \geq \varepsilon j^p \text{ si } j \in A \},$$
$$(s'_A) = \{ b \in (s') ; b_j = 0 \text{ si } j \notin A \}.$$

On désignera par $\mathfrak{N}^0$ la classe des sous-ensembles de N tels la suite ordonnée croissante $(i_k(A))$ des points de A vérifie la propriété :

Il existe une suite ordonnée strictement croissante entière positive $(k_\sigma)$ $(\sigma \in N)$, telle que pour tout $\alpha$ dans $\mathbf{R}$, on puisse trouver une constante $C_\alpha > 0$, telle que

$$i_{k_\sigma+1}(A) \geq C_\alpha ((i_{k_\sigma}(A))^\alpha \quad \text{pour tout } \sigma \in N.$$

On a alors le

THÉORÈME. — 1° *Soit* $A \subset N$ *et* $p \in \mathbf{Z}$; *si* $a \in \binom{(p)}{s'_A}$, *une condition nécessaire et suffisante pour que* $N(a; (s), s'))$ *soit algébriquement non trivial est que* $A \in \mathfrak{N}^0$.

*Si* $a = a' + a''$, *où* $a' \in (s)$, $a'' \in (s')$, *alors*

$$N(a; (s), (s')) = N(a''; (s), (s')).$$

2° *Si* $a \in \binom{(p)}{s'_A}$ *et si* $A \in \mathfrak{N}^0$, *alors*

$$(s) + \bigcup_{B \in \mathfrak{S}(a)} (s'_B) \subset N(a; (s), (s')) = N[\varphi(K(a)); (s), (s')]$$
$$= \{ b \in (s') ; \textit{pour tout } r \leq R(b), b_r \in N(a; (s), (s')) \}$$
$$= \left\{ \begin{array}{l} b \in (s') ; \textit{pour tout } \alpha > 0 \textit{ et tout } r \leq R(b) \textit{ il existe } \lambda_\alpha^{(r)} \textit{ et } \mu_\alpha^{(r)} > 0 \textit{ tels que} \\ \qquad \mu_\alpha^{(r)} \left( i_{\tilde{k}''_{k,r};r}^{(b)} \right)^\alpha \leq i_k(K(a)) \leq \lambda_\alpha^{(r)} \left( i_{\tilde{k}'_{k,r};r}^{(b)} \right)^{\frac{1}{\alpha}}, \end{array} \right.$$

*pour tout* $k \in N$, *avec pour tout* $r \leq R(b)$ :

$$\tilde{k}'_{k,r} = \operatorname{Sup}\{ k' ; i_{k',r}^{(b)} < i_k(K(a)) \},$$
$$\tilde{k}''_{k,r} = \operatorname{Inf}\{ k'' ; i_{k'',r}^{(b)} \geq i_k(K(a)) \},$$

$\mathfrak{S}(a)$ *désignant la classe des sous-ensembles* B *de* N *tels que pour tout* $\alpha > 0$ *il existe* $\mu_\alpha$ *et* $\lambda_\alpha > 0$ *tels que*

$$\mu_\alpha\left(i_{\tilde{k}''_k}(\mathrm{B})\right)^\alpha \leqq i_k[\mathrm{K}(a)] \leqq \lambda_\alpha\left(i_{\tilde{k}'_k}(\mathrm{B})\right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad \textit{pour tout } k \in \mathrm{N},$$
$$\tilde{k}'_k = \mathrm{Sup}\{ k' \in \mathrm{N};\ i_{k'}(\mathrm{B}) \geqq i_k(\mathrm{K}(a)) \},$$
$$\tilde{k}''_k = \mathrm{Inf}\ \{ k'' \in \mathrm{N};\ i_{k''}(\mathrm{B}) < i_k(\mathrm{K}(a)) \}.$$

2. Nous noterons $\mathcal{E}$, $\mathcal{D}$, $\mathcal{S}$, les espaces de fonctions indéfiniment différentiables sur $\mathbf{R}^n$ (resp. $\mathcal{C}^\infty$ à support compact, $\mathcal{C}^\infty$ à décroissance rapide) [6]. On a alors la

Proposition. — 1° *Si* $\mathrm{T} \in \mathcal{E}'$, $\mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{E},\mathcal{E}') = \mathcal{E} + [\mathcal{E}' \cap \mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{S},\mathcal{S}')]$ [7]; *si* $\mathrm{T} \in \mathcal{E}$, $\mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{E},\mathcal{E}') = \mathcal{E}$; *et si* $\mathrm{T} = \mathrm{T}' + \mathrm{T}''$, *où* $\mathrm{T}' \in \mathcal{E}'$, $\mathrm{T}'' \in \mathcal{E}$, *alors*

$$\mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{S},\mathcal{S}') \cap \mathcal{E}' \subset \mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{E},\mathcal{E}') \subset \mathcal{E}'.$$

2° *Si* $\mathrm{T} \in \mathcal{D}'$, *le support de* T *n'étant pas compact, alors* $\mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{D},\mathcal{D}') = \mathcal{D}$; *si* $\mathrm{T} \in \mathcal{E}'$, *alors*

$$\mathcal{E}' \cap \mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{S},\mathcal{S}') \subset \mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{D},\mathcal{D}') \subset [\mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{S},\mathcal{S}')]_{\mathrm{loc}},$$

*où*

$$[\mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{S},\mathcal{S}')]_{\mathrm{loc}} = \{ \mathrm{T} \in \mathcal{D}';\ \textit{pour tout } \alpha \in \mathcal{D},\ \alpha\mathrm{T} \in \mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{S},\mathcal{S}') \}.$$

Dans le cas particulier où $n = 1$, on a les

Corollaire 1. — *Il existe une infinité d'espaces intermédiaires pour les couples* $(\mathcal{E},\mathcal{E}')$ *et* $(\mathcal{D},\mathcal{D}')$.

Corollaire 2. — *Si* E *est un espace intermédiaire pour le couple* $(\mathcal{D},\mathcal{D}')$ *et si* $\mathcal{D} \subset \mathrm{E} \subset \mathcal{E}$, *alors* $\mathrm{E} = \mathcal{D}$ *ou* $\mathcal{E}$.

(*) Séance du 17 février 1964.

[1] N. Deutsch, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3796 et 4114; 258, 1963, p. 41.

[2] A. Grothendieck, *Amer. Math. Soc.*, 16, 1955, p. 111, chap. 2.

[3] $l_1$ = suites sommables; N = entiers positifs.

[4] $\mathrm{N}(a;(s),(s')) = \{ b \in (s');\ a \otimes b \in (((s)\hat{\otimes}_\varepsilon(s'))' + ((s')\hat{\otimes}_\varepsilon(s))') \}$
$= \mathrm{N}_b(a;(s),(s');(s),(s')\}$

[*cf.* [1]].

[5] C'est-à-dire différent de (s) et de (s') [*cf.* [1]].

[6] L. Schwartz, *Distributions*, 1 et 2, Hermann, Paris.

[7] $\mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{E},\mathcal{E}') = \mathrm{N}_b(\mathrm{T};\mathcal{E},\mathcal{E}';\mathcal{E},\mathcal{E}')$,
$\mathrm{N}(\mathrm{T};\mathcal{D},\mathcal{D}') = \mathrm{N}_b(\mathrm{T};\mathcal{D},\mathcal{D}';\mathcal{D},\mathcal{D}')$

[*cf.* [1]].

*(Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)*

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les opérateurs unitaires et les fonctions de type positif.* Note (*) de M. **Michel Broise**, présentée par M. Maurice Fréchet.

$\{A_t\}_{t\in R}$ étant une famille d'opérateurs unitaires dépendant du paramètre $t$ réel. Si pour tout $x \in H$, la fonction $X(t) = (A_t x, x)$ est continue et de type positif, alors la famille $\{A_t\}_{t\in R}$ forme un groupe à un paramètre.

Rappel de définitions. — Soit H un espace de Hilbert complexe d'éléments $x, y, \ldots$. Nous notons $(x, y)$ le produit scalaire. Nous appelons opérateur uniquement les opérateurs linéaires et continus de H dans H. Soit A un opérateur, sa norme est notée $\|A\|$, c'est la borne supérieure de $(Ax, Ax)$ lorsque $(x, x) \leq 1$. L'opérateur adjoint $A^*$ de A est l'unique opérateur défini par $(A^* x, y) = (x, Ay)$, $\forall x$ et $y \in H$. Si $A = A^*$, A est dit hermitien. Nous notons par I l'opérateur unité. Si $AA^* = A^*A = I$, A est dit unitaire. Si $AA^* = A$, l'opérateur hermitien A est un projecteur. Si pour tout $x \in H$, $(Ax, x) \geq 0$, l'opérateur hermitien A est dit positif; on note $0 \leq A$. Plus généralement, on note $B \leq A$, si l'opérateur $A - B$ est positif.

Si $\{A_t\}_{t\in R}$ est une famille d'opérateurs unitaires formant un groupe à un paramètre, on sait que la fonction $X(t) = (A_t x, x)$ est de type positif, quel que soit l'élément $x \in H$. Si, de plus, $X(t)$ est continue, elle admet la représentation de Bochner par une intégrale de Fourier-Stieljes, et la famille $A_t$ elle-même se représente d'après un théorème de Stone, par la transformée de Fourier d'une famille spectrale. Nous nous proposons d'établir une réciproque de ces propriétés, et de donner une condition pour qu'une famille d'opérateurs unitaires constitue un groupe.

Théorème. — *Soit $\{A_t\}_{t\in R}$ une famille d'opérateurs unitaires dépendant du paramètre t réel. Si pour tout $x \in H$, la fonction $X(t) = (A_t x, x)$ est continue et de type positif, la famille $\{A_t\}_{t\in R}$ forme un groupe à un paramètre.*

La démonstration de ce théorème résultera des trois propositions ci-dessous.

Pour tout opérateur A unitaire, définissons l'opérateur positif

$$F(A) = (I - A)(I - A)^* = 2I - A - A^*.$$

Proposition 1. — *Soient $\{A_t\}_{t\in R}$ une famille d'opérateurs unitaires dépendant du paramètre t réel, $\theta$ et $\theta'$ deux nombres réels quelconques et k un entier positif. Si pour tout $x \in H$, la fonction $X(t) = (A_t x, x)$ est de type positif, les inégalités suivantes sont satisfaites :*

$$F(e^{-i(\theta+\theta')}A_{t+t'}) \leq 2F(e^{-i\theta}A_t) + 2F(e^{-i\theta'}A_{t'}), \tag{1}$$

$$F(e^{-ik\theta}A_{kt}) \leq 3^k F(e^{-i\theta}A_t). \tag{2}$$

*Démonstration.* — D'après les hypothèses, pour tout $x \in \mathrm{H}$, on a

$$0 \leqq (\mathrm{A}_0 x, x) \quad \text{et} \quad (\mathrm{A}_{-t} x, x) = \overline{(\mathrm{A}_t x, x)}.$$

Les opérateurs $\mathrm{A}_t$ sont unitaires, donc $\mathrm{A}_0 = \mathrm{I}$ et $\mathrm{A}_{-t} = \mathrm{A}_t^*$. L'hypothèse « pour tout $x \in \mathrm{H}$, la fonction $\mathrm{X}(t) = (\mathrm{A}_t x, x)$ est de type positif » revient à dire que, pour toutes familles finies $\{c_i\}_{1 \leqq i \leqq n}$ et $\{t_i\}_{1 \leqq i \leqq n}$ de nombres respectivement complexes et réels, on a l'inégalité

$$0 \leqq \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} c_i \bar{c}_j \mathrm{A}_{t_i - t_j}.$$

Prenons $n = 3$, avec

$$c_1 = e^{-i\theta}, \quad c_2 = -2, \quad c_3 = e^{i\theta'}, \quad t_1 = t, \quad t_2 = 0 \quad \text{et} \quad t_3 = -t'.$$

Il vient, après simplifications,

$$0 \leqq 6 + e^{-i(\theta+\theta')} \mathrm{A}_{t+t'} + e^{i(\theta+\theta')} \mathrm{A}_{t+t'}^* - 2(e^{-i\theta} \mathrm{A}_t + e^{i\theta} \mathrm{A}_t^*) - 2(e^{-i\theta'} \mathrm{A}_{t'} + e^{i\theta'} \mathrm{A}_{t'}^*).$$

Cette dernière inégalité entraîne (1).

Prenons maintenant $\theta' = k\theta$ et $t' = kt$ ($k$, entier positif). L'inégalité (1) donne

$$\mathrm{F}(e^{-i(k+1)\theta} \mathrm{A}_{(k+1)t}) \leqq 2\mathrm{F}(e^{-ik\theta} \mathrm{A}_{kt}) + 2\mathrm{F}(e^{-i\theta} \mathrm{A}_t).$$

Admettons l'inégalité

$$\mathrm{F}(e^{-ik\theta} \mathrm{A}_{kt}) \leqq 3^k \mathrm{F}(e^{-i\theta} \mathrm{A}_t),$$

qui est satisfaite pour $k = 0$, nous en déduisons

$$\mathrm{F}(e^{-i(k+1)\theta} \mathrm{A}_{(k+1)t}) \leqq 2.3^k \mathrm{F}(e^{-i\theta} \mathrm{A}_t) + 2\mathrm{F}(e^{-i\theta} \mathrm{A}_t) \leqq 3^{k+1} \mathrm{F}(e^{-i\theta} \mathrm{A}_t).$$

Par suite, (2) est vérifiée pour tout $k$ entier positif.

PROPOSITION 2. — *Soient* A *et* B *deux opérateurs unitaires*, $k$ *un entier positif*, M *une constante positive. Si pour tout* $\theta$ *réel, on a*

$$0 \leqq 2 - e^{-ik\theta} \mathrm{B} - e^{ik\theta} \mathrm{B}^* \leqq \mathrm{M}(2 - e^{-i\theta} \mathrm{A} - e^{i\theta} \mathrm{A}^*),$$

*alors*

$$\mathrm{B} = \mathrm{A}^k.$$

*Démonstration.* — Nous savons ([1]) que, pour tout opérateur unitaire A et pour tout $\varepsilon > 0$, il existe un opérateur unitaire $\mathrm{A}(\varepsilon)$ de la forme

$$\mathrm{A}(\varepsilon) = \sum_{p=1}^{n(\varepsilon)} e^{i\varphi_p} \mathrm{E}_p$$

tel qu'on ait $\| \mathrm{A} - \mathrm{A}(\varepsilon) \| \leqq \varepsilon$, $n(\varepsilon)$ étant un entier positif satisfaisant à $\varepsilon\, n(\varepsilon) \leqq 2\pi$, $\{\mathrm{E}_p\}_{1 \leqq p \leqq n(\varepsilon)}$ étant une famille de $n(\varepsilon)$ projecteurs orthogonaux commutant avec l'opérateur A et ayant pour somme I, et où $\{\varphi_p\}_{1 \leqq p \leqq n(\varepsilon)}$ est une famille de $n(\varepsilon)$ nombres réels.

En outre, $l$ étant un entier donné, on a les relations évidentes qui traduisent le fait que $(\mathrm{A}(\varepsilon))^l$ admet $e^{il\varphi_p}$ pour valeurs propres

$$\mathrm{E}_p(\mathrm{A}(\varepsilon))^l = (\mathrm{A}(\varepsilon))^l \mathrm{E}_p = \mathrm{E}_p(\mathrm{A}(\varepsilon))^l \mathrm{E}_p = e^{il\varphi} \mathrm{E}_p.$$

Nous avons les inégalités

$$0 \leq 2 - e^{-ik\theta}B - e^{ik\theta}B^*$$
$$\leq M(2 - e^{-i\theta}A(\varepsilon) - e^{i\theta}A^*(\varepsilon)) + M(e^{-i\theta}(A(\varepsilon) - A) + e^{i\theta}(A^*(\varepsilon) - A^*)).$$

Multiplions à gauche et à droite par le projecteur $E_p$ et donnons à $\theta$ la valeur $\varphi_p$. Il vient, après simplification,

$$0 \leq 2E_p - e^{-ik\varphi_p}E_pBE_p - e^{ik\varphi_p}E_pB^*E_p \leq ME_p(e^{-i\varphi_p}(A(\varepsilon) - A) + e^{i\varphi_p}(A^*(\varepsilon) - A^*))E_p.$$

Introduisons les opérateurs $(A(\varepsilon))^k$ et $(A(\varepsilon)^*)^k$; nous obtenons

$$0 \leq E_p((A(\varepsilon))^k - B)^*((A(\varepsilon))^k - B)E_p \leq ME_p(A(\varepsilon) - A)^*(A(\varepsilon) - A)E_p.$$

On en déduit les inégalités

$$\|((A(\varepsilon))^k - B)E_p\| \leq M^{\frac{1}{2}}\|(A(\varepsilon) - A)E_p\| \leq M^{\frac{1}{2}}\varepsilon.$$

D'autre part, nous avons

$$\|(A(\varepsilon))^k - B\|^2 = \left\| \sum_{p=1}^{n(\varepsilon)} ((A(\varepsilon))^k - B)E_p((A(\varepsilon))^k - B)^* \right\| \leq \sum_{p=1}^{n(\varepsilon)} \|((A(\varepsilon))^k - B)E_p\|^2.$$

Comme on a l'inégalité $\varepsilon n(\varepsilon) \leq 2\pi$, on obtient

$$\|(A(\varepsilon))^k - B\| \leq \sqrt{2\pi\varepsilon M}.$$

Les opérateurs unitaires $A(\varepsilon)$ et $A$ commutent, donc

$$\|(A(\varepsilon))^k - A^k\| \leq k\|A(\varepsilon) - A\| \leq k\varepsilon.$$

Mais, d'après l'inégalité

$$\|B - A^k\| \leq \|B - (A(\varepsilon))^k\| + \|(A(\varepsilon))^k - A^k\|,$$

nous obtenons en définitive

$$\|B - A^k\| \leq \sqrt{2\pi\varepsilon M} + k\varepsilon.$$

Le nombre $\varepsilon$ étant arbitrairement petit, on a bien démontré $B = A^k$.

En combinant les propositions 1 et 2, on déduit que si $\{A_t\}_{t\in R}$ est une famille d'opérateurs unitaires, telle que pour tout $x \in H$, la fonction $X(t) = (A_t x, x)$ soit de type positif, alors on a $A_{nt} = (A_t)^n$ pour tout entier $n$ positif. Pour $n$ négatif, la propriété subsiste car $(A_{nt})^* = A_{-nt}$.

Proposition 3. — *Soit $\{A_t\}_{t\in R}$ une famille d'opérateurs. On suppose que, pour tout entier $n$, $A_{nt} = (A_t)^n$ et, que pour tout $x \in H$, la fonction $X(t) = (A_t x, x)$ est continue. Alors la famille $\{A_t\}_{t\in R}$ est un groupe abélien à un paramètre.*

La démonstration de cette proposition est élémentaire.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) Le théorème que nous utilisons est démontré, à des détails près, dans Riesz et Nagy, *Leçons d'analyse fonctionnelle*, Gauthier-Villars, Paris, 3e édition, p. 280.

(5 *rue de Crussol, Paris,* 11e).

GÉOMÉTRIE. — Additif à une Note précédente (1) : *Un nouveau Théorème sur les droites de la surface du troisième ordre en Géométrie finie.* Note (*) de M. **André Marchaud**, présentée par M. Paul Montel.

Au texte :

« *ou bien elle* [la surface] *possède* N = 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 21 *ou* 27 *droites, lesquelles, dans chaque cas, sauf pour* N = 8, *lorsque* S *a deux points irréguliers, sont les droites réelles d'une surface unique du troisième degré* » ajouter :

« *sauf peut-être si* N = 11 ».

Pour cette valeur de N, en effet, il peut arriver que la surface du troisième degré contienne non pas 11, mais 16 ou 21 droites réelles. Cela dépend de la disposition des droites de S qui la déterminent.

Dans cet énoncé, il est bien évident qu'une surface du troisième ordre contenant un cône peut contenir un ovoïde non réduit à un point.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3552.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques avec cheminée d'équilibre déversante recevant un apport direct.* Note (*) de M. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie.

Étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal dans le cas d'une cheminée déversante recueillant directement un apport de débit, en tenant compte des pertes de charge.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons étudié les manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal en l'absence de pertes de charge, dans le cas d'une cheminée d'équilibre déversante à section constante, recevant l'apport $Q_a$

$$Q_a = f W_a = F V_a.$$

Nous supposons la longueur du seuil déversant infinie et nous appelons $Q_0 = fW_0 = FV_0$ le débit maximal des turbines, $P_0$ la perte de charge qu'on aurait dans le canal d'amenée s'il était traversé par ce débit $Q_0$, A la cote du seuil au-dessus du niveau statique. Nous posons

$$A = aZ_*, \qquad P_0 = p_0 Z_*, \qquad w_a = v_a = \frac{Q_a}{Q_0} = \frac{W_a}{W_0} = \frac{V_a}{V_0}.$$

1. Nous prenons comme instant initial la fin du déversement : les équations s'écrivent, le débit des turbines étant alors nul,

$$(1)\qquad \begin{cases} v\dfrac{dv}{dz} + z - p = 0 \qquad \text{ou} \qquad \dfrac{dv}{dz} = -\dfrac{z-p}{v}; \\ w = v - v_a, \qquad p = p_0 w^2 = p_0 (v - v_a)^2. \end{cases}$$

Les conditions initiales donnent

$$z = a, \qquad w = -w_a, \qquad v = 0, \qquad \frac{dv}{dz} = \infty.$$

Le rayon de courbure au point $A_0$ $(a, 0)$ de la courbe $(z, v)$ où la tangente est verticale, donné par

$$\rho = \frac{[v^2 + (z-p)^2]^{\frac{3}{2}}}{|(z-p)^2 + v^2 + 2p_0 v (v - v_a)(z-p)|}$$

est égal à $|z - p|$ en $A_0$, où le centre de courbure est donc le point d'intersection de l'axe des $z$ et de la parabole P d'équation

$$z = p_0 (v - v_a)^2.$$

Cette parabole P permet la construction de la courbe par le procédé classique des normales jusqu'au point $A_1$ $(z_1, v_1)$, où elle coupe la parabole P, et où l'on a

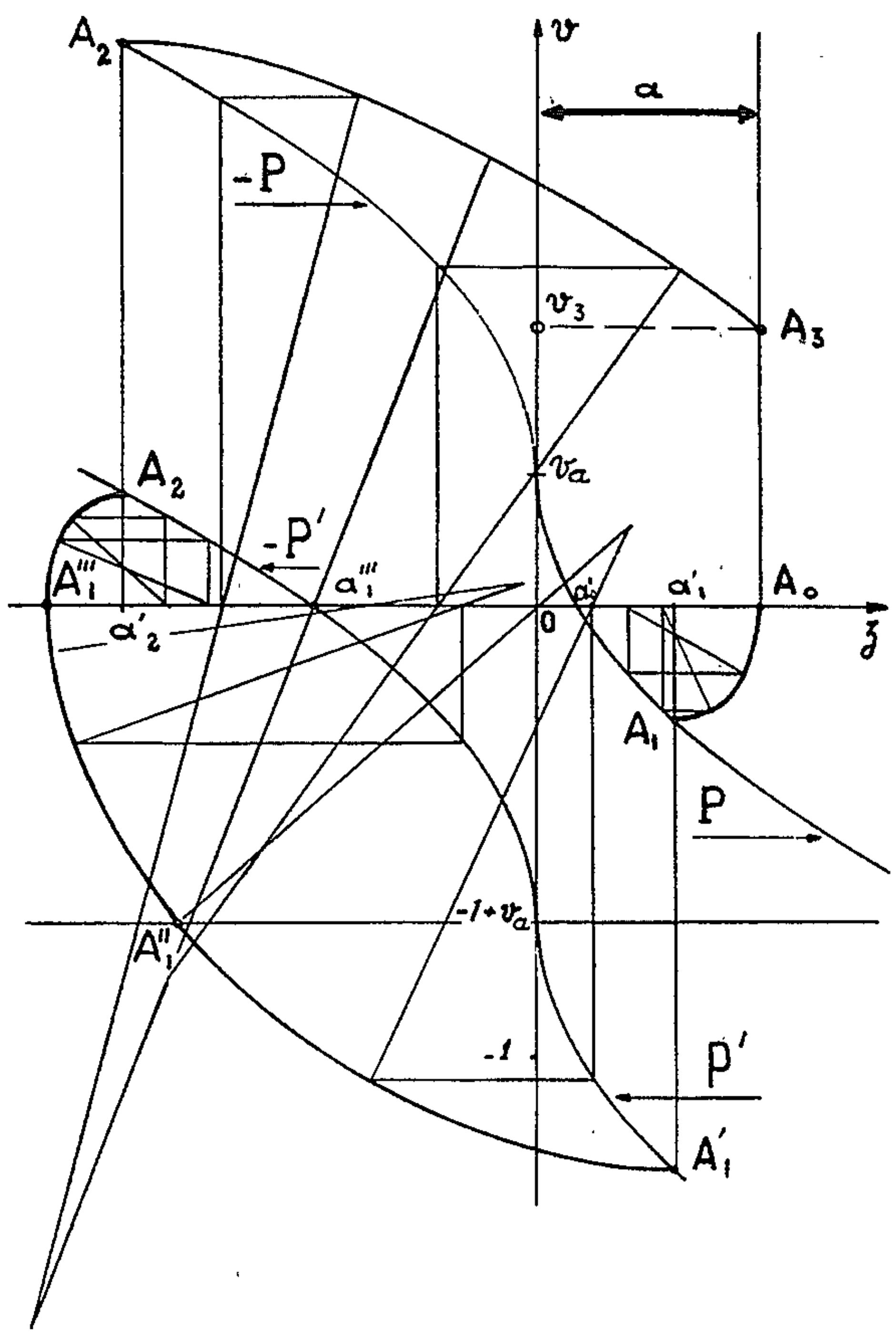
$$z = p, \qquad \frac{dv}{dz} = 0.$$

2. A l'instant correspondant $t_1$, on réalise l'ouverture instantanée complète des turbines qui appellent le débit $Q_0$.

Le point de fonctionnement saute en $A'_1$ ($z'_1 = z_1$, $v'_1 = v_1 - 1$) et la tangente en ce point reste horizontale, comme en $A_1$.

Dans les équations (1), les expressions de $w$ et $p$ deviennent

$$w = v - v_a + 1, \qquad p = p_0 (v - v_a + 1)^2.$$




La parabole des normales est maintenant la parabole P' d'équation

$$z = p_0 (v - v_a + 1)^2.$$

Le rayon de courbure, donné par l'expression

$$\rho = \frac{[v^2 + (z-p)^2]^{\frac{3}{2}}}{|(z-p)^2 + v^2 + 2p_0 v (v - v_a + 1)(z-p)|}$$

est égal, en $A'_1$, à $\rho = |v'_1|$.

Le centre de courbure est donc en $a'_1$, projection de $A'_1$ sur l'axe des $z$.

La construction de la courbe ($z$, $v$) se poursuit jusqu'en $A''_1$ d'ordonnée $v''_1 = v_a - 1$ au-dessus duquel $w$ devient positif, les équations à retenir étant alors les suivantes :

$$(2) \qquad \begin{cases} v \dfrac{dv}{dz} + z + p = 0 \quad \text{ou} \quad \dfrac{dv}{dz} = -\dfrac{z+p}{v}; \\ w = v - v_a + 1, \qquad p = p_0 (v - v_a + 1)^2. \end{cases}$$

La parabole des pertes de charge est maintenant la parabole — P′ d'équation :

$$z = -p_0(v - v_a + 1)^2.$$

Au point $A_1'''$, où la courbe $(z, v)$ coupe l'axe des $z$, la tangente est verticale et le centre de courbure est en $a_1'''$, intersection de l'axe des $z$ et de la parabole — P′.

Au point $A_2$, où la courbe $(z, v)$ coupe la parabole — P′, la tangente est horizontale puisqu'on a $z = -p$ : $v$ et $w = v - v_a + 1$ sont maximaux.

3. A l'instant correspondant $t_2$, on arrête instantanément le débit $Q_0$ des turbines. Le point de fonctionnement saute de $A_2(z_2, v_2)$ à $A_2'(z_2' = z_2, v_2' = v_2 + 1)$ et, dans les équations (2), les expressions de $w$ et de $p$ deviennent

$$w = v - v_a, \qquad p = p_0 w^2 = p_0(v - v_a)^2.$$

Au-delà de $A_2'$, la construction des normales s'effectue à partir de la parabole — P, d'équation

$$z = -p_0(v - v_a)^2.$$

En $A_2'$, on a $dv/dz = 0$ et le rayon de courbure, donné par l'expression

$$\rho = \frac{[v^2 + (z+p)^2]^{\frac{3}{2}}}{|(z+p)^2 + v^2 - 2p_0 v(v - v_a)(z+p)|}$$

est égal à $v_2'$.

Le centre de courbure en $A_2'$ est confondu avec la projection $a_2'$ de ce point sur l'axe des $z$.

On construit la courbe $(z, v)$ jusqu'au point $A_3(a, v_3)$ correspondant à l'instant $t_3$ où le niveau atteint le seuil déversant.

Le débit qui arrive à cet instant par le canal d'amenée est

$$Q_3 = w_3 Q_0 = (v_3 - v_a) Q_0.$$

Le débit déversant initial a pour valeur

$$Q_3 + Q_a = v_3 Q_0.$$

4. Nous appliquons alors les résultats que nous avons mis en évidence dans un travail antérieur (2).

Si le débit d'apport $Q_a$ était supérieur à $Q_r$, avec

$$Q_r = Q_0\sqrt{\frac{A}{P_0}}$$

il y aurait, à l'arrêt des turbines et en l'absence de toute oscillation, un déversement permanent correspondant à un volume déversé infini : ce cas n'a pas d'intérêt pour le problème que nous étudions aujourd'hui.

Nous supposons donc $Q_a < Q_r$.

La première partie du déversement, pendant laquelle W est positive, a une durée $\theta'$ et correspond à un volume déversé $\Omega'_d$, donnés par

$$\theta' = \frac{LW_0}{g\sqrt{AP_0}} \operatorname{arc\,tg} \frac{Q_3}{Q_r},$$

$$\Omega'_d = \frac{fLW_0^2}{2gP_0} \operatorname{Log}\left(\frac{Q_r^2 + Q_3^2}{Q_r^2}\right) + Q_a\theta'.$$

La seconde partie ($W < 0$) a une durée $\theta''$ et correspond à un volume déversé $\Omega''_d$, donnés par

$$\theta'' = \frac{LW_0}{2g\sqrt{AP_0}} \operatorname{Log} \frac{Q_r + Q_a}{Q_r - Q_a},$$

$$\Omega''_d = \frac{fLW_0^2}{2gP_0} \operatorname{Log}\left(\frac{Q_r^2 - Q_a^2}{Q_r^2}\right) + Q_a\theta''.$$

Le déversement correspond donc, au total, à une durée $\theta = \theta' + \theta''$ et à un volume déversé $\Omega_d = \Omega'_d + \Omega''_d$ donnés par

$$\theta = \frac{LW_0}{g\sqrt{AP_0}}\left[\operatorname{arc\,tg}\frac{Q_3}{Q_r} + \frac{1}{2}\operatorname{Log}\frac{Q_r + Q_a}{Q_r - Q_a}\right],$$

$$\Omega_d = \frac{fLW_0^2}{2gP_0}\operatorname{Log}\left[\frac{(Q_r^2 + Q_3^2)(Q_r^2 - Q_a^2)}{Q_r^4}\right] + Q_a\theta.$$

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 785.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3021.

ÉLASTICITÉ. — *Sur une méthode de détermination du coefficient de Poisson à partir du relevé des résonances longitudinales d'une éprouvette immergée dans un liquide.* Note (*) de M. **Jacques Leclerc**, transmise par M. Robert Mazet.

On décrit une méthode permettant la détermination précise du coefficient de Poisson d'un matériau au moyen de deux expériences simples.

*Principe.* — La méthode consiste essentiellement à relever les fréquences de résonance longitudinales d'une éprouvette cylindrique verticale, dont la base est fixe en son centre tandis que la face supérieure est libre, dans deux configurations distinctes.

Dans une première, la surface latérale de l'éprouvette est libre; dans l'autre, elle délimite la surface intérieure d'un espace annulaire dont la surface extérieure est un cylindre coaxial. Cet espace est rempli d'un fluide dense non visqueux et incompressible.

Dans la deuxième configuration, la résonance longitudinale de l'éprouvette a lieu à une fréquence $f_2$ supérieure à la fréquence $f_1$ relevée dans la première configuration.

Des deux grandeurs $f_1$ et $f_2$, si l'on connaît en outre les dimensions de l'éprouvette, de l'espace annulaire, les densités du matériau et du liquide, on déduit simplement le coefficient de Poisson du matériau supposé parfaitement élastique.

Dans le cas où le matériau est viscoélastique, en relevant en outre les déplacements de la face supérieure et les forces d'excitation qui y sont appliquées à la résonance dans les deux configurations, on peut estimer simplement les parties réelle et imaginaire du coefficient de Poisson dans le domaine des fréquences longitudinales de l'éprouvette.

*Description.* — L'éprouvette cylindrique envisagée présente un grand rapport (longueur/diamètre). Sa face inférieure a son centre maintenu fixe contre le fond du contenant séparé de l'éprouvette par un espace annulaire étroit. Le contenant est un récipient plein dense, supposé indéformé dans la vibration en résonance longitudinale de l'éprouvette (*fig.* 1).

*Notations.* — Éprouvette : H, hauteur; $\rho$, masse volumique; $m$, masse totale; $\lambda$, $\mu$, coefficients de Lamé; $\sigma$, coefficient de Poisson; M, élément ponctuel; $r$, $z$, coordonnées cylindriques de M ($z = 0$ définit le plan de base); $\omega_1$ (resp. $\omega_2$), pulsation en résonance longitudinale sans (resp. avec) liquide, $R\, e^{i\omega t}$ (resp. $W\, e^{i\omega t}$), composante complexe radiale (resp. longitudinale) du déplacement $\vec{D}\,(M, t)$ de M.

Liquide : $\rho_l$, masse volumique; P, élément ponctuel; $r_e$ (resp. $r_i$), rayon extérieur (resp. intérieur) de l'espace annulaire; $r'$, $z'$, coordonnées cylin-

driques de P; $R_l e^{i\omega t}$ (resp. $W_l e^{i\omega t}$), composante complexe radiale (resp. longitudinale) du déplacement $\vec{D}_l(P, t)$ de P.

*Théorie.* — On sait ([1]) que l'équation de l'élasticité

$$(\lambda + \mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{D} + \mu \Delta \vec{D} = \rho \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}$$

admet une solution de la forme

$$W = \sin az \times \text{combinaison linéaire en } J_0(\alpha r),\ J_0(\beta r),\ J_2(\beta r),$$
$$R = \cos az \times \text{combinaison linéaire en } J_1(\alpha r),\ J_1(\beta r),$$

où $\alpha$, $\beta$ et $a$ sont des constantes. Les développements de ces fonctions limités au deuxième ordre près en $r$ s'écrivent

$$W = \left(W_0 + \frac{r^2}{2} a^2 R_0\right) \sin az,$$
$$R = a R_0 r \cos az.$$

Si, d'une part, $a = \pi/2H$ et, d'autre part, existe la relation

$$\left[\rho \frac{\omega^2}{a^2} - (\lambda + 2\mu)\right] W_0 - 2\lambda R_0 = 0,$$

la solution donnée plus haut satisfait aux conditions aux limites suivantes :

(1) Contrainte tangentielle nulle sur la surface latérale;

(2) Contrainte normale nulle sur la surface supérieure (en résonance, l'amplitude F de la force d'excitation qui y est appliquée est nulle);

(3) Déplacement vertical nul au centre de la face inférieure.

Pour que la variation de pression P sur la surface latérale soit compatible avec l'équation d'Euler et avec la condition P = 0 à la surface libre dans un mouvement à divergence nulle du liquide défini par

$$W_l = \frac{2 r_e^2}{r_i^2 - r_e^2} R_0 \sin az',$$
$$R_l = \frac{r_e^2}{r_i^2 - r_e^2} \left(\frac{r_i^2}{r'} - r'\right) a R_0 \cos az',$$

il suffit que $R_0$ et $W_0$ vérifient la relation

$$k \frac{\rho \omega^2}{a} R_0 = 2(\lambda + \mu) a R_0 + \lambda W_0$$

dans laquelle

$$k = 2 \frac{\rho_l}{\rho} \frac{r_e^2}{r_i^2 - r_e^2}.$$

Si $\rho_l = 0$, on trouve

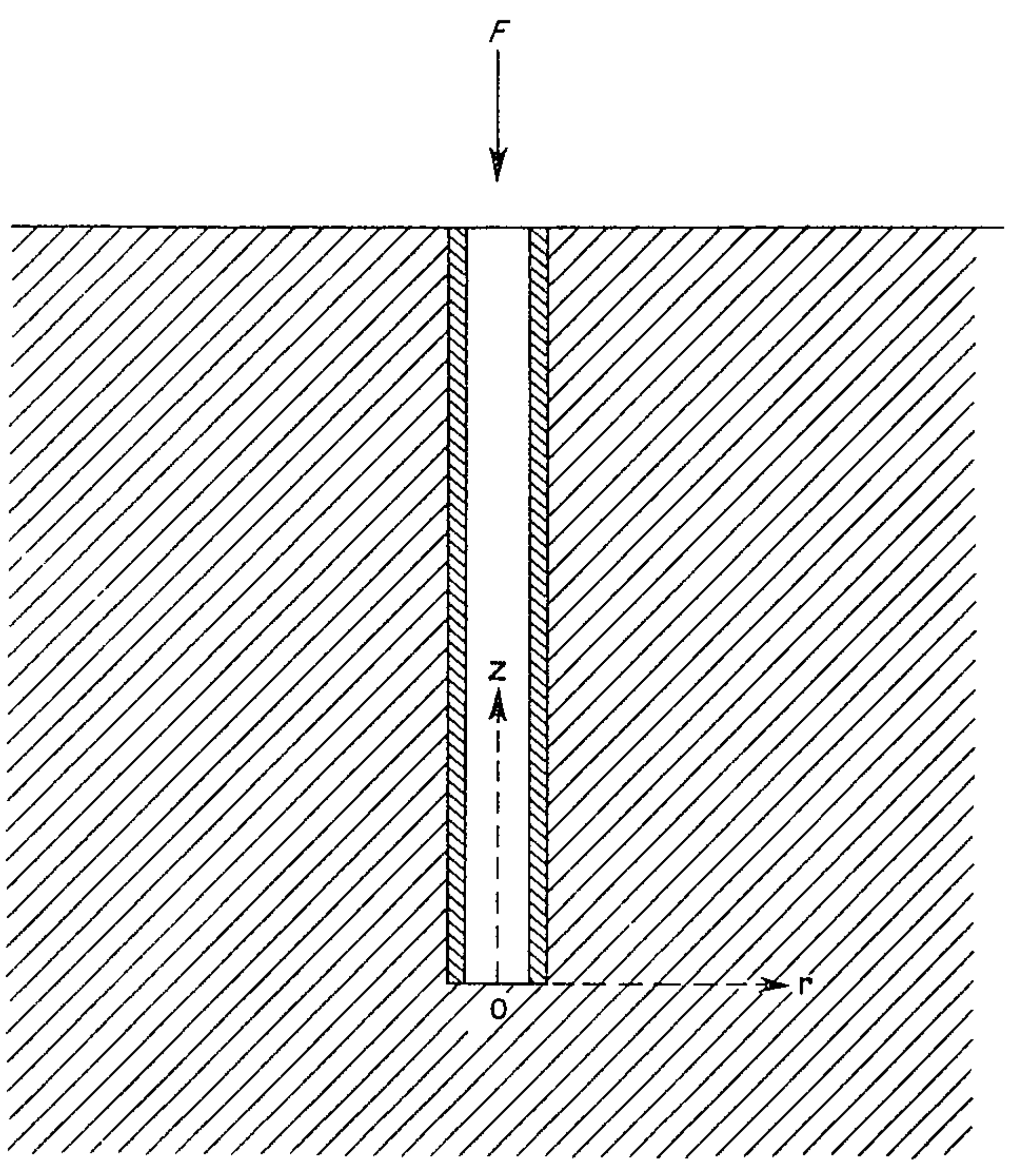
$$-\frac{R_0}{W_0} = \sigma.$$

Faisons dès lors deux expériences avec deux fluides : l'un de densité $\rho_{l_1}$ négligeable (l'air), l'autre de densité $\rho_{l_2} \neq 0$, et désignons par $x$ le rap-

port $f_1/f_2$ des deux fréquences de résonance. Le coefficient de Poisson $\sigma$ vérifiera l'équation simple

$$\frac{2}{1-x^2}\sigma^2+\sigma+\left(\frac{x^2}{k^2}-1\right)=0. \qquad (1)$$

$\sigma$ s'en déduit avec une grande précision (liée à la précision sur la mesure de $x$) dès que $k$, constante de l'appareil, est déterminée par calcul ou, mieux, par étalonnage.




Dans le cas où le matériau est amortissant et considéré comme viscoélastique linéaire (module d'élasticité et coefficient de Poisson $\sigma=[\lambda/2(\lambda+\mu)]$ devenant complexes à la résonance), la condition (2) n'est plus vérifiée, la force d'excitation F n'est plus nulle en résonance. Si l'on désigne par $m$Z, où $m$ est la masse de l'éprouvette, le rapport (F/accélération verticale de la face supérieure), rapport représentant une admittance purement imaginaire, l'équation (1) reste valable en remplaçant simplement $x$ par $(f_1/f_2)[1+(Z_1-Z_2)]$, terme complexe, sous réserve toutefois que l'amortissement soit faible.

Quant au module d'élasticité E, son expression $16\,\rho f_1^2\,L^2$ est à remplacer par $16\,\rho f_1^2\,L^2(1+2Z_1)$, expression également complexe valable pour (ou dans le voisinage de) la fréquence $f_1$.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) Ram Ratan Aggarval, *Jal Acoust. Amer.*, 24, n° 5, 1952, p. 463-467.

(*Office National d'Études et de Recherches aérospatiales, Châtillon-sous-Bagneux.*)

RHÉOLOGIE. — *Critère de transition pour l'écoulement dans un tuyau circulaire d'une classe de liquides non newtoniens.* Note (*) de M. **Bernard Le Fur**, présentée par M. Henri Moureu.

Une loi rhéologique simple permet de représenter le comportement d'un grand nombre de liquides non newtoniens et de calculer les pertes de charge dans des tuyaux circulaires. L'utilisation d'un critère empirique de transition conduit à des relations entre deux nombres sans dimensions, relations assez bien vérifiées par l'expérience.

1. Dans un grand nombre de liquides non newtoniens (graisses, boues, laitiers de ciments, etc.) soumis à un cisaillement simple, la tension tangentielle $\tau$ varie avec la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ d'une façon qui peut être représentée assez bien par l'équation suivante :

$$\tau = \mu_\infty \dot{\gamma}\left(1 + \frac{\tau_\infty}{m\mu_\infty\dot{\gamma}}\right)^m. \tag{1}$$

Cette équation, proposée pour la première fois par Briant [1], permet de représenter ces corps pseudoplastiques comme une famille caractérisée par une tension $\tau_\infty$, une viscosité $\mu_\infty$ et un paramètre $m$ variant entre 0 (fluides newtoniens) et 1 (corps de Bingham).

D'autre part, lorsque $\dot{\gamma}$ est faible, ces liquides suivent la loi d'Ostwald, c'est-à-dire que $\tau$ est proportionnel à la vitesse de déformation élevée à la puissance $1 - m$. Par contre, pour de grandes valeurs de $\dot{\gamma}$, leur comportement tend asymptotiquement vers la loi de Bingham avec un seuil de cisaillement $\tau_\infty$ et une viscosité plastique $\mu_\infty$.

2. Lorsque ces liquides s'écoulent dans une conduite circulaire de rayon R, le coefficient de perte de charge linéique

$$\psi = \frac{2D\,\Delta p}{\rho u^2 L} \tag{2}$$

ne dépend, d'après le théorème de Vaschy, que de deux nombres sans dimensions, le nombre de Reynolds généralisé

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho \bar{u} D}{\mu_\infty}, \tag{3}$$

et le nombre de Hedström généralisé

$$\mathrm{He} = \frac{D^2 \rho \tau_\infty}{m\mu_\infty^2}. \tag{4}$$

En écoulement laminaire, $\psi$ est donné par l'expression paramétrique suivante [2] :

$$\left\{\begin{aligned} &\psi(\mathrm{Re}, \mathrm{He}) = \frac{\mathrm{He}}{\mathrm{Re}^2} S_R^{\star\,1-m}(1 + S_R^\star)^m, \\ &\frac{\mathrm{Re}}{\mathrm{He}} = \frac{S_R^\star}{6} - \frac{S_R^\star}{6(4-3m)(1+S_R^\star)^4}\,{}_2F_1\left(5, 4-3m; 5-3m; \frac{S_R^\star}{S_R^\star + 1}\right), \end{aligned}\right. \tag{5}$$

où le paramètre

$$S_R^* = \frac{m\mu_\infty}{\tau_\infty}\dot{\gamma}(R) \tag{6}$$

est la vitesse de déformation à la paroi mise sous forme adimensionnelle.

Sur la figure 1, est porté le réseau de courbes représentant, en coordonnées logarithmiques, la variation de $\tilde{\psi} = \psi\,Re^2/He$ en fonction de $N = Re/He$.

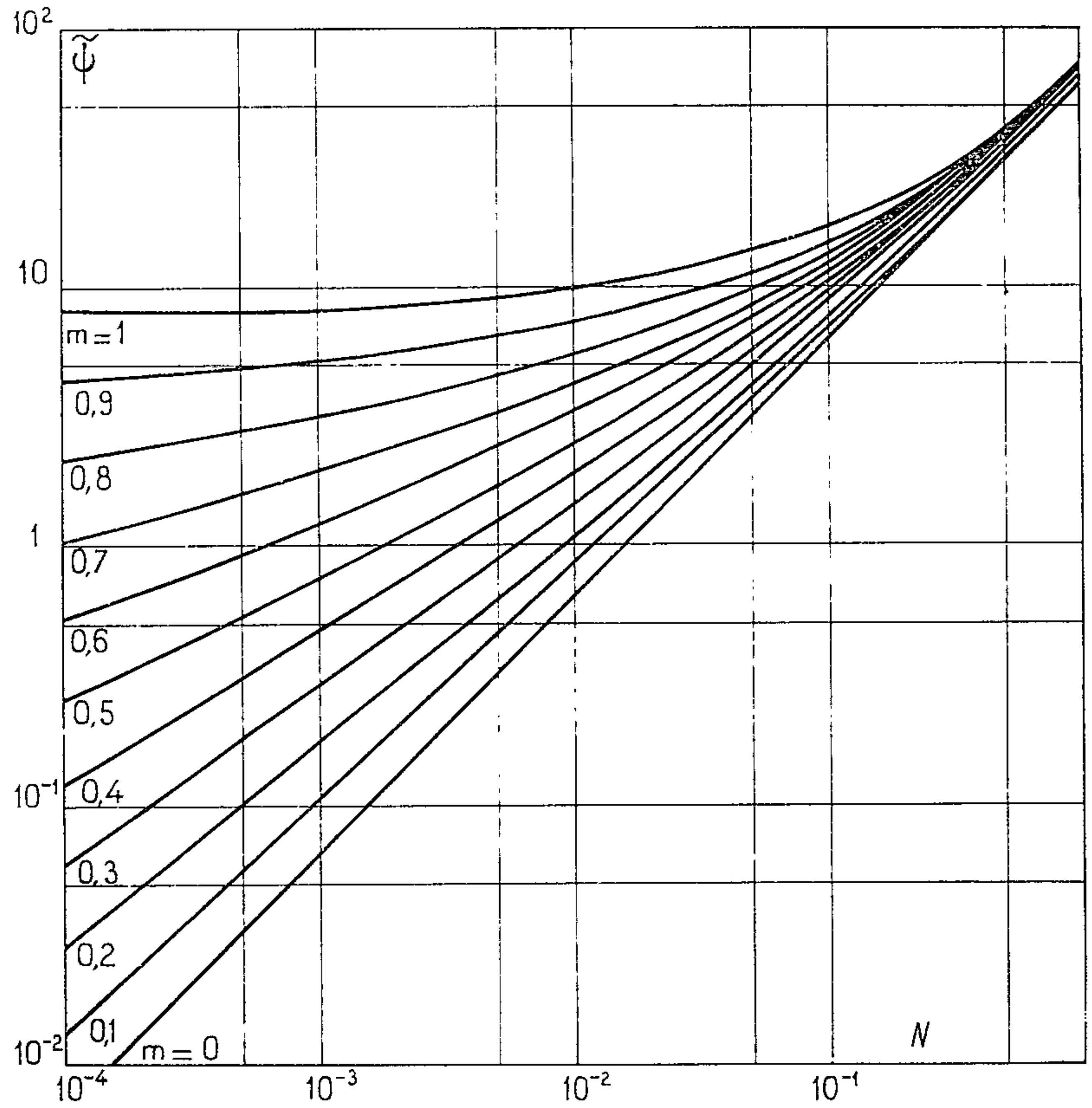



Fig. 1. — Variation de $\log\tilde{\psi}$ en fonction de $\log N$.

3. Ryan et Johnson [3] ont introduit un critère empirique permettant de prédire la transition de l'écoulement laminaire en écoulement turbulent, d'un fluide newtonien ou non, s'écoulant dans un tuyau circulaire.

La transition devrait se produire *lorsque le maximum de la fonction*

$$Z(r) = -\frac{\rho R}{\tau(R)}u\frac{du}{dr} \tag{7}$$

*est égal à* 808, ce qui correspond, pour un fluide newtonien, à un nombre de Reynolds de 2 100.

Ce critère a été bien vérifié [(3), (4)] pour des liquides pouvant être représentés par la loi d'Ostwald ou la loi de Bingham.

Dans le cas des liquides obéissant à la loi rhéologique (1), le nombre de Reynolds de transition $(\mathrm{Re})_t$ est une fonction du nombre de Hedström He qu'on obtiendra en éliminant $S_R^*$ et $S_m^*$ entre la deuxième équation du système (5) et le système suivant :

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned} \mathrm{He} &= 50{,}5\,\frac{S_R^{*2(1-m)}(1+S_R^*)^{2m}S_R^{*m-3}}{(1-m+S_m^*)(1+S_m^*)^{m-1}},\\ P(S_m^*) &+ \frac{(1-m+S_m^*)(1+S_m^*)^{m-1}}{S_m^{*m-2}} = P(S_R^*), \end{aligned}\right.$$

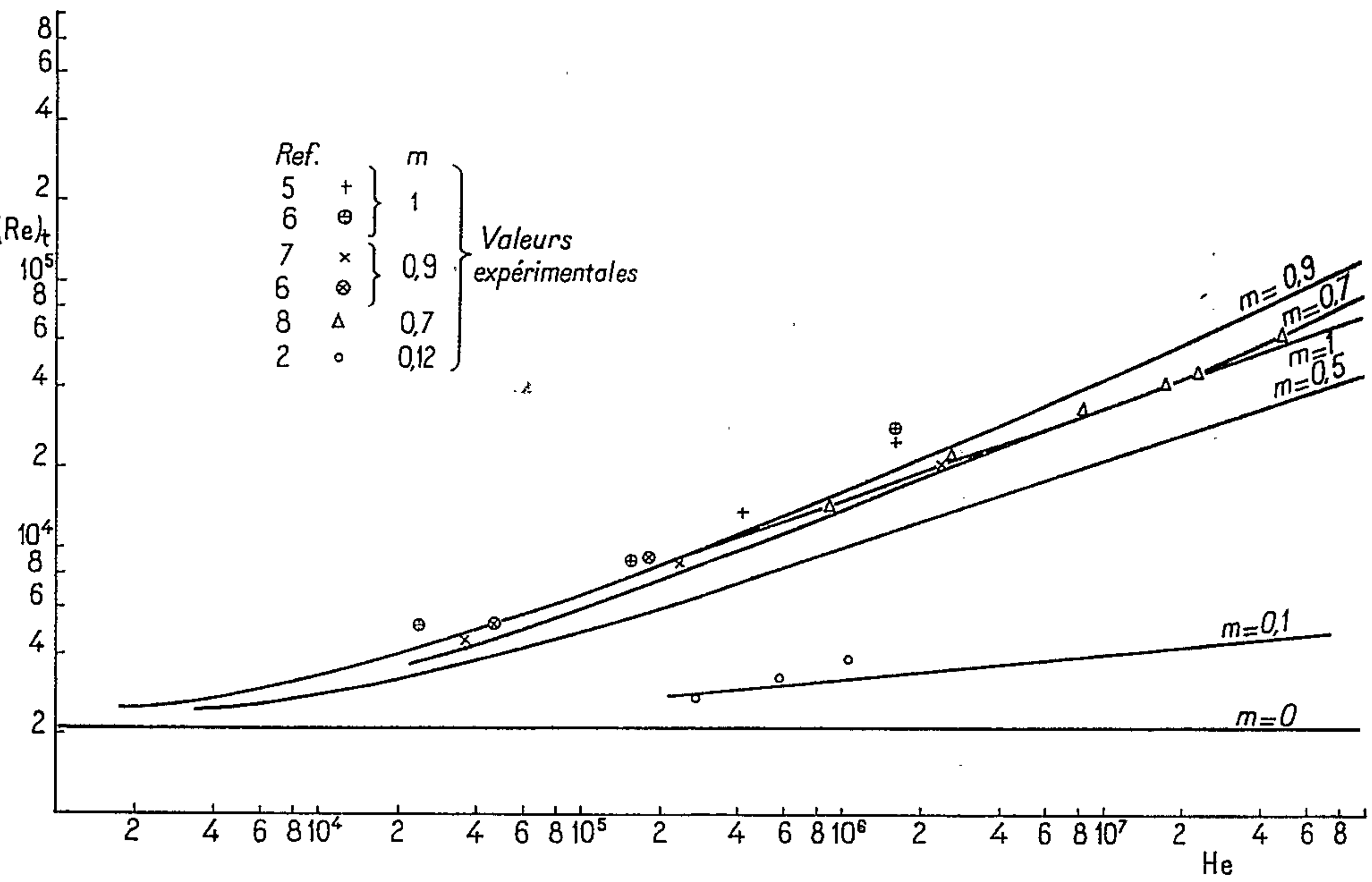



**Fig. 2. — Fluides de Briant.**
**Relation entre le nombre de Reynolds critique et le nombre de Hedström.**

la fonction $P(S^*)$ étant

$$(9)\quad P(S^*) = S^{*2-m}(1+S^*)^m - \frac{1}{(2-m)}\left(\frac{S^*}{S^*+1}\right)^{2-m} {}_2F_1\left(3,\,2-m;\,3-m;\,\frac{S^*}{S^*+1}\right).$$

Nous avons porté sur la figure 2 les courbes représentatives de $(\mathrm{Re})_t$ en fonction de He pour différentes valeurs du paramètre $m$, ainsi que des points expérimentaux recalculés à partir des résultats des références [(2), (5) à (8)].

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) J. BRIANT, *Revue Inst. Franç. Pétrole*, 11, 1956, n° 1, p. 113-133; n° 2, p. 247-287.

(2) M. MARTIN et B. LE FUR, *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, décembre 1963, p. 32-55.

(3) N. W. RYAN et M. M. JOHNSON, *A. I. Ch. E. Journal*, 5, n° 4, 1959, p. 433-435.

(4) R. W. HANKS, *A. I. Ch. E. Journal*, 9, n° 3, 1963, p. 306-309.

(5) R. H. Wilhelm, D. M. Wroughton et W. F. Loeffel, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1939, p. 622-627.

(6) D. G. Thomas, *A. I. Ch. E. Journal*, mai 1962, p. 266-271.

(7) G. E. Alves, D. F. Boucher et R. L. Pigford, *Chem. Eng. Progr.*, 48, 1932, p. 385.

(8) D. W. Dodge, *Turbulent flow of non-newtonian fluids in smooth round tubes* (*Thèse de Doctorat*, Université de Delaware, 1958).

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Des ondes électrodynamiques.*
Note (*) de M. **Guy Boillat**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Considérations générales sur les vitesses des ondes électrodynamiques non linéaires.

A partir du tenseur champ électromagnétique $F_{\alpha\beta}$ (1), deux invariants peuvent être construits :

$$Q = \frac{1}{2}(\overline{H}^2 - \overline{E}^2), \qquad R = \overline{E}.\overline{H}, \tag{1}$$

formés à partir des vecteurs champ électrique $\overline{E}$ et champ magnétique $\overline{H}$. Si l'on n'impose pas aux équations du champ la condition d'être linéaires, on peut prendre comme densité lagrangienne une fonction arbitraire de ces deux quantités (2) :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(Q, R). \tag{2}$$

Aux équations

$$\dot{\overline{H}} + \operatorname{rot} \overline{E} = 0, \tag{3}$$

$$\operatorname{div} \overline{H} = 0, \tag{4}$$

viennent ainsi s'ajouter en vertu des équations d'Euler :

$$\begin{aligned}(\mathcal{L}_{QQ}\dot{Q} + \mathcal{L}_{QR}\dot{R})\overline{E} - \overline{H} \times (\mathcal{L}_{QQ}\nabla Q + \mathcal{L}_{QR}\nabla R) + \mathcal{L}_Q(\dot{\overline{E}} - \operatorname{rot}\overline{H})\\ - (\mathcal{L}_{QR}\dot{Q} + \mathcal{L}_{RR}\dot{R})\overline{H} + \overline{E} \times (\mathcal{L}_{QR}\nabla Q + \mathcal{L}_{RR}\nabla R) - \mathcal{L}_R(\dot{\overline{H}} + \operatorname{rot}\overline{E}) = 0,\end{aligned} \tag{5}$$

$$(\mathcal{L}_{QR}\overline{H} - \mathcal{L}_{QQ}\overline{E})\nabla Q + (\mathcal{L}_{RR}\overline{H} - \mathcal{L}_{QR}\overline{E})\nabla R + \mathcal{L}_R \operatorname{div}\overline{H} - \mathcal{L}_Q \operatorname{div}\overline{E} = 0. \tag{6}$$

(3) et (5) constituent, avec (1), un système d'équations aux dérivées partielles pour les composantes des vecteurs $\overline{E}$ et $\overline{H}$, soumises, de plus, aux contraintes (4), (6).

Des discontinuités du premier ordre existent à travers la surface d'onde de vitesse normale $\lambda\overline{n}$. L'équation (3) donne

$$\lambda\,\delta\overline{H} = n \times \delta\overline{E}, \tag{7}$$

d'où, en supposant $\lambda \neq 0$,

$$\delta Q = \left(\frac{\overline{H} \times n}{\lambda} - \overline{E}\right)\delta\overline{E}, \tag{8}$$

$$\delta R = \left(\frac{\overline{E} \times n}{\lambda} + \overline{H}\right)\delta\overline{E}. \tag{9}$$

Ces expressions utilisées conduisent avec (5), multipliée par $\lambda$, à

$$\begin{aligned}(\{\mathcal{L}_{QQ}(\overline{H} \times n - \lambda\overline{E}) + \mathcal{L}_{QR}(\overline{E} \times n + \lambda\overline{H})\}\,\delta\overline{E})(\overline{H} \times n - \lambda\overline{E})\\ - (\{\mathcal{L}_{QR}(\overline{H} \times \overline{n} - \lambda\overline{E}) + \mathcal{L}_{RR}(\overline{E} \times n + \lambda\overline{H})\}\,\delta\overline{E})(\overline{E} \times \overline{n} + \lambda\overline{H})\\ - \mathcal{L}_Q\{(\lambda^2 - 1)\,\delta\overline{E} + (\overline{n}\,\delta\overline{E})\,\overline{n}\} = 0.\end{aligned} \tag{10}$$

Quant à (4) et (6), elles projettent simplement (7) et (10) sur la normale à la surface d'onde, lorsque $\lambda$ est différent de zéro. Par contre, dans le cas contraire, elles donnent des conditions indépendantes de celles qu'on obtient alors à partir de (3), (5). Supposant les vecteurs $\overline{E}$, $\overline{H}$ non colinéaires, nous pouvons écrire

$$\delta E = a^1 \overline{H} + a^2 \overline{E} + a^3 \overline{S} \tag{11}$$

en introduisant le vecteur de Poynting :

$$S = \overline{E} \times \overline{H}. \tag{12}$$

La décomposition (11) introduite dans (10) multipliée successivement par $\overline{H}$, $\overline{E}$, $\overline{S}$, on obtient trois équations scalaires qu'on peut transcrire sous la forme

$$(\lambda^2 \alpha_{ij} + \lambda \beta_{ij} + \gamma_{ij})\, a^j = 0 \qquad (i, j = 1, 2, 3). \tag{13}$$

Les différents coefficients sont symétriques par rapport à leurs indices et le calcul fournit

$$\begin{aligned}
\alpha_{11} &= R^2 \mathcal{L}_{QQ} - 2 H^2 R \mathcal{L}_{QR} + H^4 \mathcal{L}_{RR} - H^2 \mathcal{L}_Q,\\
\alpha_{12} &= E^2 R \mathcal{L}_{QQ} - (R^2 + E^2 H^2) \mathcal{L}_{QR} + R H^2 \mathcal{L}_{RR} - R \mathcal{L}_Q,\\
\alpha_{13} &= 0,\\
\alpha_{22} &= E^4 \mathcal{L}_{QQ} - 2 E^2 R \mathcal{L}_{QR} + R^2 \mathcal{L}_{RR} - E^2 \mathcal{L}_Q,\\
\alpha_{23} &= 0,\\
\alpha_{33} &= - S^2 \mathcal{L}_Q;\\
\beta_{11} &= \quad 2 S_n (R \mathcal{L}_{QR} - H^2 \mathcal{L}_{RR}),\\
\beta_{12} &= - S_n \{ R \mathcal{L}_{QQ} - (E^2 + H^2) \mathcal{L}_{QR} + R \mathcal{L}_{RR} \},\\
\beta_{13} &= (H^2 E_n - R H_n)(R \mathcal{L}_{QQ} - H^2 \mathcal{L}_{QR}) - (E^2 H_n - R E_n)(R \mathcal{L}_{QR} - H^2 \mathcal{L}_{RR}),\\
\beta_{22} &= 2 S_n (R \mathcal{L}_{QR} - E^2 \mathcal{L}_{QQ}),\\
\beta_{23} &= (H^2 E_n - R H_n)(E^2 \mathcal{L}_{QQ} - R \mathcal{L}_{QR}) - (E^2 H_n - R E_n)(E^2 \mathcal{L}_{QR} - R \mathcal{L}_{RR}),\\
\beta_{33} &= 0;\\
\gamma_{11} &= \quad S_n^2 \mathcal{L}_{RR} + (H^2 - H_n^2) \mathcal{L}_Q,\\
\gamma_{12} &= - S_n^2 \mathcal{L}_{QR} + (R - E_n H_n) \mathcal{L}_Q,\\
\gamma_{13} &= \quad S_n \{ (H^2 E_n - R H_n) \mathcal{L}_{QR} - (E^2 H_n - R E_n) \mathcal{L}_{RR} - H_n \mathcal{L}_Q \},\\
\gamma_{22} &= \quad S_n^2 \mathcal{L}_{QQ} + (E^2 - E_n^2) \mathcal{L}_Q,\\
\gamma_{23} &= \quad S_n \{ (E^2 H_n - R E_n) \mathcal{L}_{QR} - (H^2 E_n - R H_n) \mathcal{L}_{QQ} - E_n \mathcal{L}_Q \},\\
\gamma_{33} &= \quad (H^2 E_n - R H_n)^2 \mathcal{L}_{QQ} - 2 (H^2 E_n - R H_n)(E^2 H_n - R E_n) \mathcal{L}_{QR}\\
&\quad + (E^2 H_n - R E_n)^2 \mathcal{L}_{RR} + (S^2 - S_n^2) \mathcal{L}_Q.
\end{aligned}$$

$$(S_n = \overline{S}.\overline{n}, \ldots).$$

Les valeurs propres, solutions de l'équation caractéristique

$$\mathcal{D}(\lambda^2 \alpha_{ij} + \lambda \beta_{ij} + \gamma_{ij}) = 0 \tag{14}$$

sont racines d'un polynome du sixième degré pourvu que

$$\mathcal{D}(\alpha_{ij}) = - S^4 \mathcal{L}_Q \{ S^2 (\mathcal{L}_{QQ} \mathcal{L}_{RR} - \mathcal{L}_{QR}^2) - (H^2 \mathcal{L}_{RR} + E^2 \mathcal{L}_{QQ} - 2 R \mathcal{L}_{QR} - \mathcal{L}_Q) \mathcal{L}_Q \} \tag{15}$$

soit différent de zéro, condition à vérifier pour que les vitesses de propagation aient des valeurs finies. On supposera donc

$$\mathcal{L}_{Q} \neq 0. \tag{16}$$

On verra que l'expression entre accolades est toujours strictement positive lorsque les inégalités suivantes sont, de plus, simultanément vérifiées :

$$\mathcal{L}_{QQ}\mathcal{L}_{RR} - \mathcal{L}_{QR}^2 \geqq 0, \qquad \mathcal{L}_{Q}(\mathcal{L}_{QQ} + \mathcal{L}_{RR}) \leqq 0. \tag{17}$$

*Ondes stationnaires.* — Le calcul montre que

$$\Phi(\gamma_{ij}) = 0;$$

(14) admet la racine $\lambda = 0$ et nous allons montrer que cette racine est double. A cette valeur correspond [éq. (7)]

$$\delta\overline{E} = \pi\overline{n} \tag{18}$$

tandis que, revenant à (5), on obtient

$$(\mathcal{L}_{QQ}\,\delta Q + \mathcal{L}_{QR}\,\delta R)\,\overline{H}\times\overline{n} + (\mathcal{L}_{QR}\,\delta Q - \mathcal{L}_{RR}\,\delta R)\,\overline{E}\times\overline{n} - \mathcal{L}_{Q}\,\overline{n}\times\delta\overline{H} = 0 \tag{19}$$

Considérons deux cas :

1° $S_n = 0$ : Les vecteurs $\overline{H}\times\overline{n}$, $\overline{E}\times\overline{n}$ sont colinéaires à $\overline{S}$. On peut écrire

$$\delta\overline{H} = a^{1'}\overline{H} + a^{2'}\overline{E},$$

un des coefficients est arbitraire, l'autre s'en déduit par l'équation (19). L'ensemble $\delta\overline{E}$, $\delta\overline{H}$ dépend de deux paramètres.

2° $S_n \neq 0$ : On écrit

$$\delta\overline{H} = a^{1'}\overline{H} + a^{2'}\overline{E} + a^{3'}\overline{n}.$$

$a^{1'}$, $a^{2'}$ sont déterminés par (19) compte tenu de (16), (17). Il reste $a^{3'}$ arbitraire et la même conclusion que précédemment.

Les contraintes (4), (6) rendent cependant les ondes stationnaires impossibles.

*Propagation à la vitesse fondamentale.* — Existe-t-il des ondes qui se propagent à la vitesse fondamentale ou, en d'autres termes, peut-on trouver pour les valeurs

$$\lambda = \mp 1, \tag{20}$$

des solutions $\delta\overline{E}$ non nulles de l'équation (10) ?

Lorsque

$$\mathcal{L}_{QQ}\mathcal{L}_{RR} - \mathcal{L}_{QR}^2 = 0 \tag{21}$$

les deux premiers vecteurs entre accolades de cette équation sont colinéaires; il suffit de choisir $\delta\overline{E}$ perpendiculaire au plan qu'ils déterminent avec $\overline{n}$ :

$$\delta\overline{E} = \pi\,\{\mathcal{L}_{QQ}(H_n\overline{n} - \overline{H} \mp \overline{E}\times\overline{n}) + \mathcal{L}_{QR}(E_n\overline{n} - \overline{E} \pm \overline{H}\times\overline{n})\}, \tag{22}$$

$$\delta\overline{H} = \pi\,\{\mathcal{L}_{QQ}(E_n\overline{n} - \overline{E} \pm \overline{H}\times\overline{n}) - \mathcal{L}_{QR}(H_n\overline{n} - \overline{H} \mp \overline{E}\times\overline{n})\}. \tag{23}$$

Ces ondes peuvent évidemment se propager dans toutes les directions.

Supposons maintenant que (21) ne soit pas satisfaite. Alors, il faut et il suffit que les trois vecteurs $\overline{H} \times \overline{n} \mp \overline{E}$, $\overline{E} \times \overline{n} \pm \overline{H}$, $\overline{n}$ soient coplanaires, c'est-à-dire que le produit mixte

$$(\overline{H} \times \overline{n} \mp \overline{E}, \overline{n}, \overline{E} \times \overline{n} \pm \overline{H}) = 2 S_n \mp (H^2 - H_n^2 + E^2 - E_n^2) = 0. \tag{24}$$

On en déduit

$$(H^2 - H_n^2 + E^2 - E_n^2)^2 - 4 S_n^2 = \{ (H^2 - E^2) - (H_n^2 - E_n^2) \}^2 + 4 (R - E_n H_n)^2 = 0. \tag{25}$$

Il faut donc que soient vérifiées

$$E_n H_n = R, \qquad H_n^2 - E_n^2 = 2Q \tag{26}$$

ou

$$H_n^2 = Q + \sqrt{Q^2 + R^2}, \qquad E_n^2 = -Q + \sqrt{Q^2 + R^2}. \tag{27}$$

Ainsi, il existe deux directions de propagation symétriques par rapport au vecteur de Poynting dans lesquelles les ondes atteignent la vitesse de la lumière. Il en résulte que la valeur absolue d'une vitesse inférieure (ou supérieure) dans une direction quelconque à 1, est partout (sauf éventuellement dans les deux directions indiquées) strictement inférieure (ou supérieure) à 1. Eu égard à (24), le sens de déplacement dans les deux directions distinguées est celui qui fait avec $\overline{S}$ un angle aigu. En particulier, si $R = 0$, $Q > 0$, les deux directions sont situées dans le plan $\overline{S}$, $\overline{H}$ tandis qu'elles appartiennent au plan $\overline{S}$, $\overline{E}$, si $Q < 0$. Elles sont confondues avec $\overline{S}$ quand $Q = R = 0$.

Le polynome (14) comporte des termes de degré impair qui, dans l'hypothèse où les trois dérivées secondes du lagrangien ne sont pas nulles simultanément, ne disparaissent qu'avec $S_n$; on verra, par exemple, que le coefficient de $\lambda^5$ égale

$$2 S^4 S_n \mathcal{L}_Q \{ (E^2 + H^2) (\mathcal{L}_{QQ} \mathcal{L}_{RR} - \mathcal{L}_{QR}^2) - \mathcal{L}_Q (\mathcal{L}_{QQ} + \mathcal{L}_{RR}) \}.$$

En conséquence, il existe certainement des ondes qui se propagent à des vitesses différentes dans les deux sens d'une direction non perpendiculaire au vecteur de Poynting.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) A. Lichnerowicz, *Éléments de calcul tensoriel*, A. Colin, Paris, 1958.

(2) T. Taniuti, *Progr. Theor. Phys.*, Suppl. 9, 1958, p. 116.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Section efficace* $K^+ + P \to K^0 + \pi^+ + P$ *au voisinage de la résonance 3/2-3/2 dans le modèle isobarique.* Note de M^lle **Gisèle Bordes** et M. **Jacques Poyen**, présentée par M. Francis Perrin.

Calcul, à l'aide d'un modèle isobarique amélioré, de la section efficace différentielle $d\sigma/dW^2$ ($K^+ + P \to K^0 + \pi^+ + P$), en utilisant les paramètres (constante de couplage et masse de la résonance), déterminés par la diffusion $\pi^-P$. La courbe obtenue rend bien compte de la position du maximum et de la largeur du pic de cette section efficace, observée expérimentalement pour des $K^-$ de 1,14 GeV/c.

Dans un article précédent (1) nous avons déterminé les paramètres : masse et constante de couplage G de la résonance $N^*$; la forme de Breit-Wigner relativiste qui intervient dans les sections efficaces de tous les processus de production d'un $N^*$, comporte la grandeur $\eta$ fonction de l'énergie et de la constante de couplage G,

$$\eta = \frac{G^2}{4\pi}\,\frac{q^3}{3M^2}(M - E) = (W + M^*)\,\frac{\Gamma}{2},$$

où $\Gamma$ est la largeur variable.

Nous avons également donné une méthode simplificatrice des calculs du modèle isobarique (2). En l'appliquant à la production du $N^*$ dans la réaction

$$K^+ + P \to K^0 + \pi^+ + P,$$

nous avons calculé (3) la section efficace différentielle $d^2\sigma/(dW^2\,d\cos\theta)$, où $W^2$ est le carré de l'énergie du système ($\pi^+$ P) et $\theta$ l'angle entre le proton incident et le $K^0$ émergent dans le système du centre de masse ($K^+P$). L'expression que nous avons donnée est obtenue en supposant que l'interaction $K^+K^0PP^*$ résulte de l'échange d'un méson $\rho$. A la limite non relativiste ($M^*$ et $M \to \infty$) cette expression se réduit à celle obtenue indépendamment par Stodolsky et Sakurai (4). Nous avons ensuite amélioré cette formule en introduisant le facteur de forme du vertex $\rho N^*N$ déduit des données expérimentales sur l'électroproduction du $N^*$ (5) et obtenu ainsi (6) un bon accord entre la valeur calculée de $d\sigma/(d\cos\theta)$ et la courbe expérimentale donnée par Duboc et coll. (7). Ces auteurs déterminent également les valeurs de la section efficace $d\sigma/d\,W^2$ et rendent compte à l'aide d'une formule de Breit-Wigner, du pic observé. Ils obtiennent ainsi les paramètres : position du pic $W = 1212$ MeV et largeur $\Gamma = 72 \pm 13$ MeV. Ces valeurs diffèrent notablement des paramètres déterminés par la diffusion $\pi^+P$ (1), (8). En vue de rechercher l'origine de cette anomalie, nous avons comparé notre formule théorique (3) à ces résultats expérimentaux (9). Intégrée suivant l'angle $\theta$, la section efficace différentielle, où l'interaction $K^+K^0PP^*$ est représentée par le simple échange d'un méson $\rho$

conduit à

$$\sigma_1 = \frac{d\sigma}{dW^2} = \frac{1}{2\pi^2}\,\frac{\Lambda_1^2\Lambda_2^2}{6E_{tot}^2M^2}\left|\frac{B}{A}\right|$$
$$\times\left\{\frac{a}{Y^4}[-4XY+3X^2L+X^3R]\right.$$
$$\left.+\frac{b}{Y^3}(2Y-2XL-X^2R)+\frac{c}{Y^2}(L+XR)-\frac{dR}{Y}\right\}\frac{\eta}{(W^2-M^{*2})^2+\eta^2},$$

avec

$$L=\log\left|\frac{X+Y}{X-Y}\right|,\qquad R=\frac{1}{X+Y}-\frac{1}{X-Y};$$
$$X=2(\omega_{K^+})(\omega_{K^0})+\rho^2-2m_K^2,$$
$$Y=2AB,$$

$$a=-\frac{\alpha^3}{W^2}(m_K^2+2B^2+2\omega_{K^0}E_{P^*}),$$
$$b=-\alpha^2\left[WM+E_{tot}^2-2(\omega_{K^+})(\omega_{K^0})+\frac{E_PE_{P^*}}{W^2}(\omega_{K^0}(E_{tot}+E_{P^*})+B^2)\right],$$
$$c=\alpha\left[2(\omega_{K^+})(\omega_{K^0})(E_PE_{P^*}-WM)+\frac{1}{W^2}((\omega_{K^+})^2(E_{P^*})^2B^2\right.$$
$$\left.+(\omega_{K^0})^2(E_{P^*})^2A^2+2\omega_{K^0}E_{P^*}A^2B^2-m_K^2B^4)\right],$$
$$d=WM(m_K^4-(\omega_{K^+})^2(\omega_{K^0})^2)+\alpha^2E_{tot}^2$$
$$+\frac{E_PE_{P^*}}{W^2}(2\alpha^2E_{P^*}\omega_{K^0}+(E_{P^*})^2A^2(\omega_{K^0})^2+(E_{P^*})^2(\omega_{K^+})^2B^2-m_K^2B^4).$$

Les autres notations ont été définies dans une Note antérieure (³). Si, au lieu du simple échange du méson $\rho$, on introduit le facteur de forme $\Phi_{\rho PP^*}$ (⁶) qui est tel que

$$\frac{1}{q^2+\rho^2}\Phi_{\rho PP^*}(q^2)=F_{\gamma PP^*}=-0{,}46+\frac{1{,}46}{1+\dfrac{q^2}{14{,}5}},$$

on a

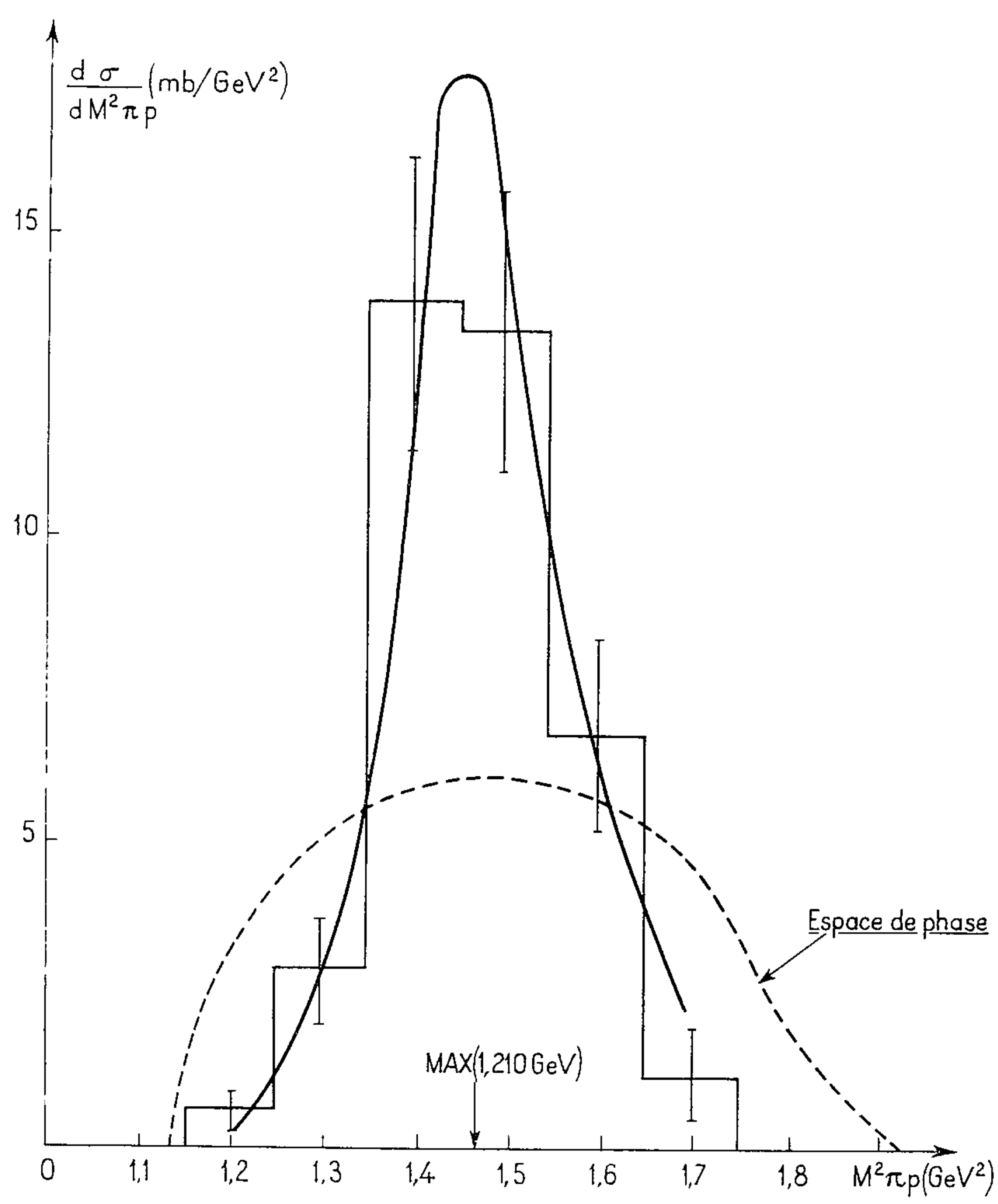
$$(1)\quad \frac{d\sigma}{dW^2}=1{,}46\sigma_1+\frac{1}{2\pi^2}\,\frac{\Lambda_1^2\Lambda_2^2}{6E_{tot}^2M^2}\left|\frac{B}{A}\right|$$
$$\times\left\{\frac{1}{\rho^2}(-2\times0{,}46\times1{,}46)\left[\frac{a}{Y^4}\left(2X^2Y-X^3L+\frac{2Y^3}{3}\right)\right.\right.$$
$$\left.+\frac{b}{Y^3}(-2XY+X^2L)+\frac{c}{Y^2}(2Y-XL)+\frac{dL}{Y}\right]$$
$$\left.+\frac{(0{,}46)^2}{\rho^4}\left[2\left(\frac{b}{3}+d\right)\right]\right\}\frac{\eta}{(W^2-M^{*2})^2+\eta^2}.$$

Dans l'étude de la diffusion $\pi^+$ P (¹), on obtenait une courbe qui était en bon accord avec les résultats expérimentaux excepté pour les ailes de la résonance; les valeurs calculées étaient trop grandes pour $W > M^*$ et trop petites pour $W < M^*$; l'introduction d'un facteur de forme pour le vertex $N^*N\pi$ améliorait un peu ce résultat. De même ici, si l'accord est excellent quant à la position et à la largeur de la résonance, c'est-à-dire dans le domaine $(M-\Gamma,\ M+\Gamma)$, notre formule ne rend pas compte des

phénomènes expérimentaux aux extrémités de l'espace de phase. On améliorerait certainement ce résultat en introduisant le facteur de forme du vertex $N^* N \pi$. Les résultats expérimentaux obtenus dans la réaction

$$K^- + P \to K^0 + \pi^- + P$$

pour des $K^-$ de 1,14 GeV/c [(7), (10)] ont été comparés à notre prédiction théorique. La figure montre l'histogramme des événements expérimentaux pour le complexe ($\pi$ P). Le pic du $N^*$ (3/2-3/2) se dégage nettement au-dessus




de l'espace de phase. Sans tenir compte des ailes, notre formule théorique (courbe en trait plein sur la figure) comparée à la distribution expérimentale conduit à une probabilité de $\chi^2$ de 85 %, la position calculée du pic du $N^*$ étant 1210 MeV. La formule (1) rend donc compte du phénomène en utilisant les paramètres déterminés dans la diffusion $\pi^+$P

$$\frac{G^2}{4\pi} = 22 \qquad \text{et} \qquad M^* = 1230\ \text{MeV}.$$

Par cette comparaison, nous obtenons pour le produit des constantes de couplage, définies au sens de Kroll,

$$X = \frac{\gamma_\rho^N \gamma_\rho^K}{4\pi} = 4,2$$

Cette valeur est (compte tenu des incertitudes expérimentales) en accord avec celle que nous avons obtenue précédemment [6] (X = 4,5 ou 4,9).

(*) Séance du 10 février 1964.


(1) G. Bordes, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 613.
(2) G. Bordes et B. Jouvet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1007.
(3) G. Bordes, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1228.
(4) L. Stodolsky et J. J. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 90.
(5) J. M. Abillon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1011.
(6) B. Jouvet, J. M. Abillon et G. Bordes, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 273.
(7) J. Duboc, N. H. Duong, P. Eberhard, R. George, V. P. Henri, F. Levy, J. Poyen, M. Pripstein, J. Crussard et J. Tran, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 233.
(8) Matts Roots, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1963, p. 233.

(9) M. Kehoe nous a signalé que le modèle de Sakurai et Stodolsky (4) rend aussi compte du déplacement de la raie.

(10) J. Duboc, *Thèse*, Paris, 1963.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Effets non locaux pour les diffusions Möller et Bhabha aux grandes énergies.* Note (*) de M. **Pham Xuan Yem**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les sections efficaces pour les diffusions Möller et Bhabha sont étudiées entre 1 et 10 GeV dans le système du laboratoire. Les rapports $(d\sigma_{NL}^{(2)} + d\sigma_{L}^{(4)})/(d\sigma_{L}^{(2)} + d\sigma_{L}^{(4)})$ qui varient entre 75 et 95 % ne dépendent pas seulement du paramètre $\Lambda$ de la coupure, mais aussi des facteurs de forme introduits dans l'interaction non locale.

Les progrès réalisés dans le domaine expérimental des hautes énergies permettent d'espérer qu'on pourra bientôt tester la validité de l'Électrodynamique aux courtes distances [(1), (2)] et le caractère non local des interactions entre particules élémentaires. Une première possibilité est

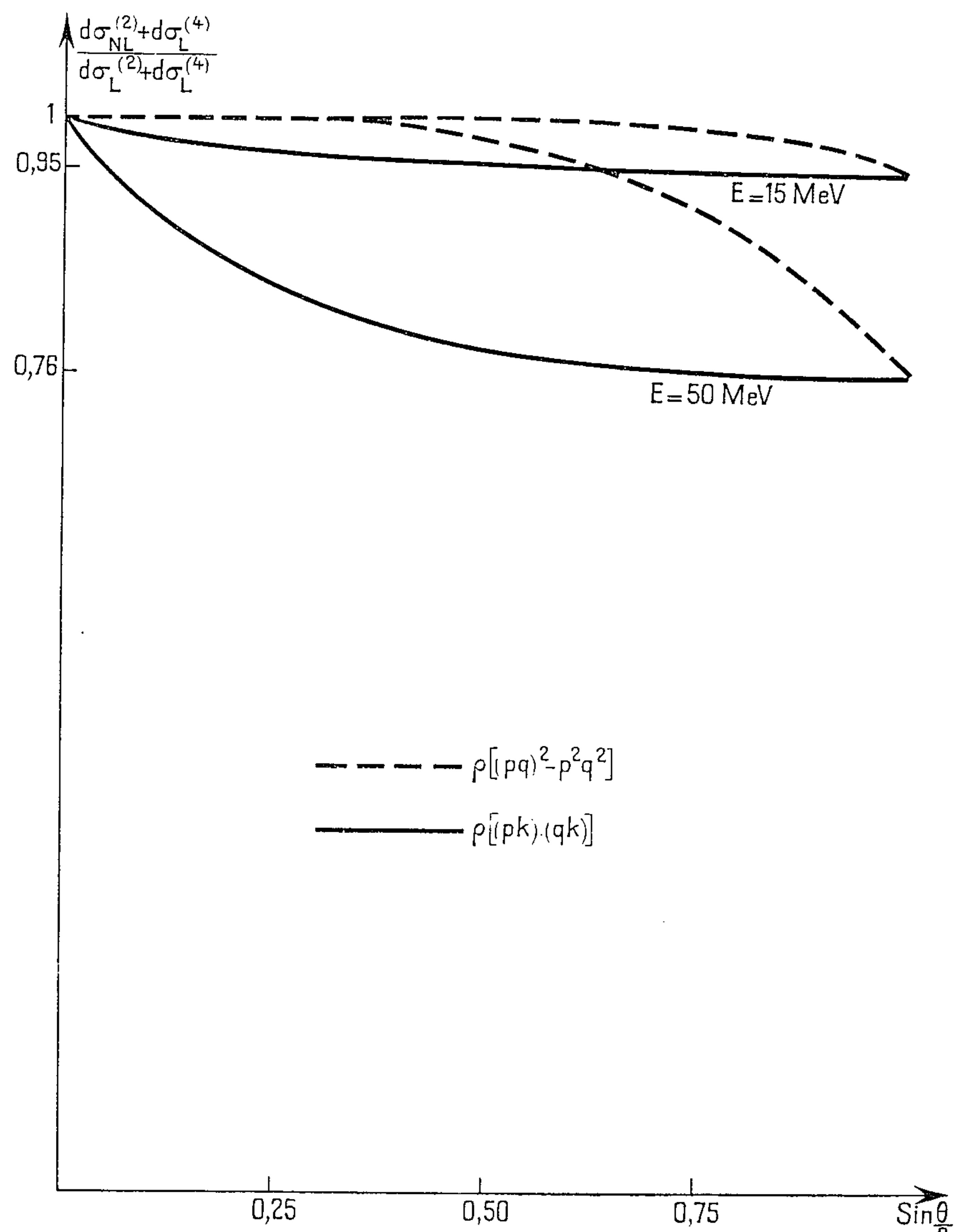



Fig. 1.

d'étudier avec plus de précision la diffusion électron-nucléon. Elle a l'inconvénient de mêler le problème des interactions fortes à celui de l'électrodynamique. L'autre possibilité est d'étudier des processus purement électrodynamiques. Les corrections radiatives sont alors calculables avec des approximations suffisantes soit en théorie locale, soit en théorie non

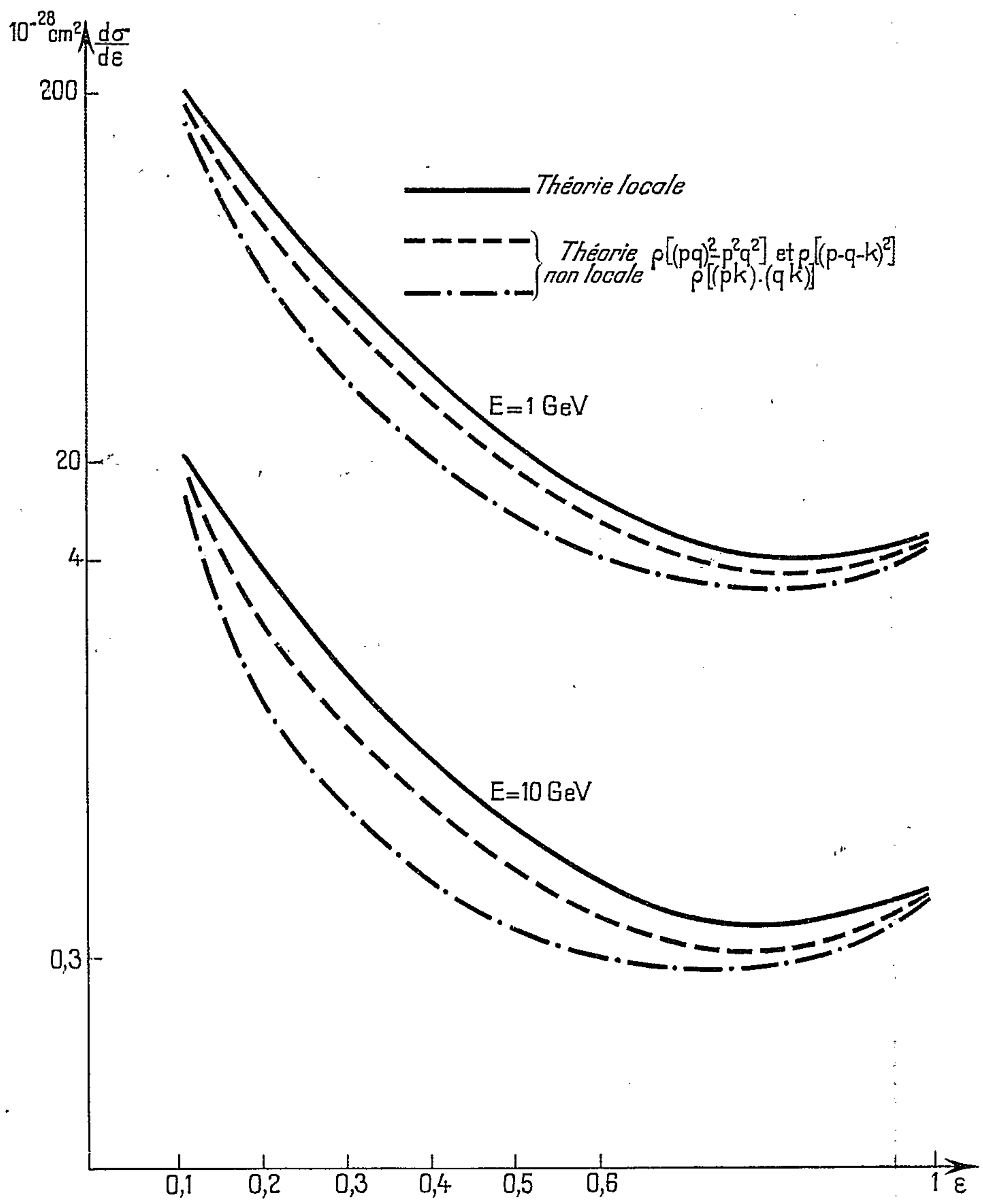



Fig. 2.

locale et permettent de séparer l'influence du champ électromagnétique propre et des paires virtuelles de l'influence éventuelle de la non-localisation des interactions.

A la suite de suggestions de Drell, une étude des diffusions Möller et Bhabha a été entreprise ces dernières années en théorie locale par Tsai ([3]), Baier et Kheifets ([4]). Elle a révélé pour l'effet Möller à 500 MeV des diffé-

rences entre expérience [travaux de Dally (5)] et théorie locale de l'ordre de 3 %. Pour la diffusion Bhabha au contraire, cette différence atteint 13 % à 200 MeV [travaux de Poirier, Bernstein, Pine (6)]. On peut se demander dans quelle mesure une telle différence si elle se confirmait, pourrait être expliquée par l'influence d'une coupure dans les interactions. C'est pourquoi Furlan et Peressutti (7) ont calculé $d\sigma_{NL}^{(2)}/d\sigma_L^{(2)}$ pour une coupure correspondant à $\Lambda^{-1} = 0{,}7$ fermi; ils ont trouvé pour ce rapport des valeurs qui varient entre 95 % à 1 GeV à 75 % à 10 GeV. Leurs calculs correspondent à une coupure du type de celle de Feynman, c'est-à-dire à un facteur de forme dépendant de $k^2$, $k$ désignant la quadri-impulsion du photon virtuel. Mais d'autres invariants que $k^2$ peuvent être formés à partir des impulsions des particules à chaque vertex. Les uns donnent les mêmes résultats que celui de Feynman, mais d'autres ont une dépendance angulaire très différente de celle de $k^2$ donnant un autre comportement au rapport $(d\sigma_{NL}^{(2)} + d\sigma_L^{(4)})/(d\sigma_L^{(2)} + d\sigma_L^{(4)})$.

Ainsi, si l'expérience révèle l'existence d'une coupure, elle doit aussi permettre de faire un choix parmi les facteurs de forme $\rho(p, q, k)$ qui entrent dans les interactions non locales :

$$H = -\frac{ie}{(2\pi)^3}\int dp\, dq\, dk\, \bar{\psi}_p \gamma_\mu \psi_q A_k^\mu \rho(p, q, k)\, \delta^3(p - q - k).$$

Les figures ci-dessous donnent quelques-uns de nos résultats pour l'effet Bhabha. La figure 1 donne le rapport $(d\sigma_{NL}^{(2)} + d\sigma_L^{(4)})/d\sigma_L^{(2)} + d\sigma_L^{(4)})$ dans le système du centre de masse (anneaux de stockage) et la figure 2 la section efficace dans le système du laboratoire en fonction du transfert $\varepsilon$.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) Drell, *Ann. Phys.*, 4, n° 75, 1958.
(2) Gatto, *Theoretical Physics*, I. A. E. A., 1963, p. 569 et suiv.
(3) Tsai, *Phys. Rev.*, 120, n° 1, 1960.
(4) Baier et Kheifets, *J. E. T. P.*, 13, n° 2, 1961.
(5) Dally, *Phys. Rev.*, 123, n° 5, 1961.
(6) Poirier, Bernstein et Pine, *Phys. Rev.*, 117, n° 2, 1960.
(7) Furlan et Peressutti, *Nuovo Cimento*, 14, 1959; 15, 1960; 19, 1961.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Méthode de mesure du champ électromagnétique dans une cavité quelconque à l'aide d'échantillons perturbateurs.* Note de M. **Georges Boudouris**, présentée par M. Louis Néel.

La méthode proposée permet de déterminer, en choisissant convenablement la forme et les paramètres d'un échantillon perturbateur placé à l'intérieur d'une cavité résonnante, outre les normes des champs, les amplitudes et les phases de leurs composantes, à l'endroit où l'on place l'échantillon.

La méthode de perturbation [(1), (2), (3)] fournit la variation relative *complexe*

$$\frac{\delta f}{f_0} = -\frac{V_s}{4W}(\vec{E}^{\star}.\vec{P}_e + \vec{H}^{\star}.\vec{P}_m) \tag{1}$$

de la fréquence de résonance de la cavité, variation provoquée par la présence dans la cavité d'un petit échantillon de volume $V_s$. Nous désignons, en outre, par W l'énergie électromagnétique de la cavité, $\vec{E}^{\star}$ et $\vec{H}^{\star}$ les champs conjugués électrique et magnétique non perturbés, $\vec{P}_e$ et $\vec{P}_m$ les polarisations électrique et magnétique de l'échantillon

$$\vec{P}_e = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\vec{E}^i, \qquad \vec{P}_m = \mu_0(\mu - 1)\vec{H}^i, \tag{2}$$

$\varepsilon_0$ et $\mu_0$ étant les paramètres du vide (dans le système M. K. S. A. rationalisé), $\varepsilon$ et $\mu$ les paramètres relatifs de l'échantillon (constante diélectrique et perméabilité magnétique), $\vec{E}^i$ et $\vec{H}^i$ les champs de haute fréquence dans l'échantillon. Ces expressions sont tout à fait symétriques par rapport aux grandeurs électriques et magnétiques.

1. *Détermination de la norme des champs microondes.* — On peut utiliser dans ce but un petit échantillon sphérique, homogène et isotrope ($\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ et $\mu = \mu' - j\mu''$, nombres complexes). Pour le champ électrique dans l'échantillon, on a

$$\vec{E}^i = \frac{3}{\varepsilon + 2}\vec{E}, \tag{3}$$

et de même pour le champ magnétique. On sait en outre que (2)

$$\frac{\delta f}{f_0} = \frac{\delta f_0}{f_0} + j\frac{\delta b}{2f_0} = F + j\frac{1}{2}B, \tag{4}$$

$f_0$ étant la partie réelle de la fréquence de résonance de la cavité non perturbée, $\delta f_0$ la variation réelle de la fréquence de résonance et $\delta b$ l'augmentation de la largeur totale (à 3 dB) de la courbe de résonance de la cavité à la suite de l'introduction de l'échantillon. L'expérience fournit directement les nombres $F = \delta f_0/f_0$ et $B = \delta b/f_0$ (on a habituellement, pour les échantillons isotropes, $F < 0$ et $B > 0$).

Supposons $\varepsilon \neq 1$ et $\mu \neq 1$. Les équations (1) à (4) conduisent à une équation complexe qui donne, en séparant les parties réelle et imaginaire, un système de deux équations en $\vec{E}.\vec{E}^\star = |E|^2$ et $\vec{H}.\vec{H}^\star = |H|^2$. Sa solution fournit les normes des champs non perturbés en valeurs relatives $|e|$ et $|h|$ (les champs étant multipliés par des constantes différentes) :

$$
(5) \qquad \begin{cases} |e| = |F + k_\mu B|^{\frac{1}{2}}, \\ |h| = |F + k_\varepsilon B|^{\frac{1}{2}}, \end{cases}
$$

avec

$$
(6) \qquad k_\mu = \frac{(\mu' - 1)(\mu' + 2) + \mu''^2}{6\mu''}, \qquad k_\varepsilon = \frac{(\varepsilon' - 1)(\varepsilon' + 2) + \varepsilon''^2}{6\varepsilon''}.
$$

Les coefficients $k_\mu$ et $k_\varepsilon$ ne dépendent que des paramètres de l'échantillon, qui sont supposés connus. On peut cependant déterminer ces coefficients par des mesures auxiliaires, en plaçant l'échantillon dans une autre cavité, dans laquelle on connaît la distribution des champs.

Soit maintenant $\varepsilon \neq 1$ et $\mu = 1$. En reprenant le même calcul, on trouve

$$
(7) \qquad |e| = \left| \frac{(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2}{(\varepsilon' + 2)(\varepsilon' - 1) + \varepsilon''^2} F \right|^{\frac{1}{2}} = \left| \frac{(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2}{6\varepsilon''} B \right|^{\frac{1}{2}}.
$$

Ce résultat offre la possibilité de déterminer $|e|$ sans tenir compte de $|h|$, en mesurant F ou B (ou les deux si l'on veut avoir un moyen de vérification). Dans le cas symétrique : $\varepsilon = 1$ et $\mu \neq 1$, on obtient un résultat analogue pour le champ magnétique. Il est donc possible de séparer les mesures électriques et magnétiques en choisissant convenablement l'échantillon.

2. *Détermination des modules des composantes des champs.* — La même méthode de calcul s'applique également pour d'autres formes d'échantillon, à condition de pouvoir exprimer les champs dans l'échantillon. Nous allons considérer le cas d'un échantillon homogène et isotrope en disque plat. Pour simplifier le calcul, nous prendrons un disque diélectrique avec $\varepsilon \neq 1$ et $\mu = 1$ (mesures électriques) et nous admettrons, par approximation

$$
(8) \qquad E_x^i = E_x, \qquad E_y^i = E_y, \qquad E_z^i = \frac{E_z}{\varepsilon},
$$

le plan du disque étant perpendiculaire à l'axe des $z$ d'un système $(x, y, z)$ lié à la cavité. On trouve alors

$$
(9) \qquad \begin{cases} F_3 = -\dfrac{V_s}{4W}\varepsilon_0 \left[ (\varepsilon' - 1)(|E_x|^2 + |E_y|^2) + \left(1 - \dfrac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}\right)|E_z|^2 \right], \\ B_3 = 2\dfrac{V_s}{4W}\varepsilon_0 \left[ \varepsilon''(|E_x|^2 + |E_y|^2) + \dfrac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}|E_z|^2 \right], \end{cases}
$$

$F_3$ et $B_3$ étant les quantités mesurées pour la position considérée du disque.

Simplifions encore en admettant $\varepsilon''^2 \ll \varepsilon'^2$ (condition facile à réaliser) et gardons seulement la première des équations (9) (la mesure des F étant plus

commode). Deux autres équations analogues s'obtiennent en orientant successivement le disque perpendiculairement aux axes $x$ et $y$. Le système de ces trois équations donne

$$
(10)\qquad \begin{cases} |e_x| = |(\varepsilon'+1)\,\mathrm{F}_1 - \varepsilon'(\mathrm{F}_2 + \mathrm{F}_3)|^{\frac{1}{2}}, \\ |e_y| = |(\varepsilon'+1)\,\mathrm{F}_2 - \varepsilon'(\mathrm{F}_3 + \mathrm{F}_1)|^{\frac{1}{2}}, \\ |e_z| = |(\varepsilon'+1)\,\mathrm{F}_3 - \varepsilon'(\mathrm{F}_1 + \mathrm{F}_2)|^{\frac{1}{2}}. \end{cases}
$$

D'où les modules des composantes du champ électrique réduit non perturbé à l'endroit de l'échantillon, lorsqu'on connaît simplement $\varepsilon'$.

La distribution correspondante du champ magnétique se détermine de façon analogue, mais en choisissant comme échantillon un disque de matière magnétique, avec $\varepsilon = 1$.

3. *Détermination des phases* $(\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z)$. — On peut y parvenir en utilisant un échantillon sphérique anisotrope, de ferrite par exemple (pour les mesures magnétiques), soumis à un champ magnétique statique extérieur $\mathrm{H}_{st}$.

Les paramètres d'un tel échantillon sont exprimés par une constante diélectrique scalaire $\varepsilon$ et une perméabilité magnétique tensorielle $(\mu)$ :

$$
(11)\qquad (\mu) = \begin{pmatrix} \mu_1 & -j\mu_2 & 0 \\ j\mu_2 & \mu_1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{pmatrix}, \qquad (\mu_1 = \mu'_1 - j\mu''_1, \ \ldots),
$$

en supposant que le champ polarisant $\mathrm{H}_{st}$ soit dirigé suivant l'axe des $z$. Le champ dans l'échantillon s'écrit

$$
(12)\qquad \vec{\mathrm{H}}^i = 3[(\mu) + (2)]^{-1}\,\vec{\mathrm{H}},
$$

et puisque

$$
[(\mu) + (2)]^{-1} = \begin{pmatrix} \mathrm{M}_1 & j\mathrm{M}_2 & 0 \\ -j\mathrm{M}_2 & \mathrm{M}_1 & 0 \\ 0 & 0 & \mathrm{M}_3 \end{pmatrix},
$$

avec

$$
(13)\qquad \mathrm{M}_1 = \frac{\mu_1 + 2}{(\mu_1 + 2)^2 - \mu_2^2}, \qquad \mathrm{M}_2 = \frac{\mu_2}{(\mu_1 + 2)^2 - \mu_2^2}, \qquad \mathrm{M}_3 = \frac{1}{\mu_3 + 2},
$$

on obtient

$$
(14)\qquad \mathrm{H}^i_x = 3(\mathrm{M}_1\mathrm{H}_x + j\mathrm{M}_2\mathrm{H}_y), \qquad \mathrm{H}^i_y = 3(-j\mathrm{M}_2\mathrm{H}_x + \mathrm{M}_1\mathrm{H}_y), \qquad \mathrm{H}^i_z = 3\,\mathrm{M}_3\mathrm{H}_z.
$$

Il en résulte

$$
\begin{aligned}
(15)\qquad \vec{\mathrm{H}}^{*}.\vec{\mathrm{P}}_m &= \mu_0\vec{\mathrm{H}}^{*}[(\mu) - (1)]\vec{\mathrm{H}}^i \\
&= 3\mu_0[(\mu_1 - 1)\,\mathrm{M}_1 - \mu_2\mathrm{M}_2](\mathrm{H}^{*}_x\mathrm{H}_x + \mathrm{H}^{*}_y\mathrm{H}_y) \\
&\quad - j3\mu_0[(\mu_1 - 1)\,\mathrm{M}_2 - \mu_2\mathrm{M}_1](\mathrm{H}^{*}_x\mathrm{H}_y - \mathrm{H}^{*}_y\mathrm{H}_x) + 3\mu_0(\mu_3 - 1)\,\mathrm{M}_3\mathrm{H}^{*}_z\mathrm{H}_z.
\end{aligned}
$$

Les équations (1) et (4) donnent alors

$$
(16)\qquad \begin{cases} \mathrm{F}_3 = \alpha'|\mathrm{E}|^2 + \beta'(|\mathrm{H}_x|^2 + |\mathrm{H}_y|^2) + \gamma'|\mathrm{H}_x|.|\mathrm{H}_y|\sin(\varphi_x - \varphi_y) + \delta'|\mathrm{H}_z|^2, \\ \mathrm{B}_3 = \alpha''|\mathrm{E}|^2 + \beta''(|\mathrm{H}_x|^2 + |\mathrm{H}_y|^2) + \gamma''|\mathrm{H}_x|.|\mathrm{H}_y|\sin(\varphi_x - \varphi_y) + \delta''|\mathrm{H}_z|^2. \end{cases}
$$

les coefficients $\alpha'$, $\alpha''$, ... ne dépendant que des paramètres de l'échantillon ($\delta' = \delta'' = 0$ si $\mu_3 = 1$). On en déduit en éliminant $|E|^2$ :

$$\alpha'' F_3 - \alpha' B_3 = \xi(|H_x|^2 + |H_y|^2) + \eta |H_x|.|H_y| \sin(\varphi_x - \varphi_y) + \zeta |H_z|^2, \tag{17}$$

$\xi$, $\eta$, $\zeta$ étant également des nombres réels connus, quand on connaît les paramètres de l'échantillon ($\zeta = 0$ si $\mu_3 = 1$). Nous supposerons de plus que la distribution réduite $|h_x|$, $|h_y|$, $|h_z|$ est connue par des mesures précédentes. Pour déterminer alors sin $(\varphi_x - \varphi_y)$ à l'endroit de l'échantillon, il suffit d'effectuer deux mesures avec deux champs statiques $(H_{st})_1$ et $(H_{st})_2$ différents et de former le rapport des deux expressions fournies par (17). On en déduit, en posant $\alpha'' F_3 - \alpha' B_3 = A_3$ :

$$\sin(\varphi_x - \varphi_y) = \frac{(\xi_2 A_{31} - \xi_1 A_{32})(|h_x|^2 + |h_y|^2) + (\zeta_2 A_{31} - \zeta_1 A_{32})|h_z|^2}{(\eta_1 A_{32} - \eta_2 A_{31})|h_x|.|h_y|}. \tag{18}$$

On dirige ensuite le champ statique suivant un autre axe, des $x$ par exemple, et l'on détermine sin $(\varphi_y - \varphi_z)$. Ces deux déterminations suffisent, l'une des trois phases étant arbitraire.

La mesure avec un second champ statique devient superflue si l'on peut choisir un échantillon avec $\varepsilon = 1$. On trouve alors, à la place de (18) :

$$\sin(\varphi_x - \varphi_y) = \frac{(\beta'' F_3 - \beta' B_3)(|h_x|^2 + |h_y|^2) + (\delta'' F_3 - \delta' B_3)|h_z|^2}{(\gamma' B_3 - \gamma'' F_3)|h_x|.|h_y|}. \tag{19}$$

La méthode de mesure que nous venons d'exposer est susceptible de simplifications diverses et peut recevoir de nombreuses applications.


(1) A. F. Harvey, *Microwave Engineering*, Academic Press, London, 1963, p. 205.

(2) G. Boudouris, *Validité de la méthode de perturbation...*, (sous presse dans *Annales des Télécommunications*).

(3) G. Boudouris, *Cavités sphériques* (1, 0, 1) *contenant un petit échantillon sphérique*, (sous presse dans le *Journal de Physique*).



*(Laboratoire de Radioélectricité de l'École Supérieure d'Électricité, Malakoff, Seine.)*

OPTIQUE ET RADIOÉLECTRICITÉ. — *Transmission d'une image de télévision au moyen d'un faisceau lumineux modulé par effet électro-optique.* Note (*) de MM. **Gérard Marie, Paul Billard** et **Jacques Donjon**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

L'emploi de l'effet électro-optique linéaire présenté par certaines classes de cristaux permet la réalisation de modulateurs de lumière dont les performances sont indépendantes de la puissance de la source utilisée. On décrit ici les expériences réalisées à l'aide de deux modulateurs de lumière employant des sources lumineuses classiques. On indique les performances obtenues, ainsi que les performances prévisibles si l'on utilisait une source de grande luminance de type laser.

Pour réaliser des modulateurs de lumière permettant de transmettre une information correspondant à une image de télévision, nous avons utilisé l'effet électro-optique linéaire que présentent certaines classes de cristaux, phénomène connu sous le nom d'effet Pockels. L'élément modulateur est un cristal de phosphate monopotassique ($KH_2PO_4$), qui appartient à la classe $\bar{4}\,2\,m$ du système quadratique. Le cristal est taillé en lame à faces parallèles épaisse, perpendiculairement à son axe optique; le faisceau lumineux se propage parallèlement à l'axe et le champ électrique est appliqué dans la même direction.

Dans ces conditions, lorsqu'on applique une tension V entre les extrémités de la lame, celle-ci devient biréfringente (bi-axe), et le déphasage $\varphi$ qui apparaît entre les composantes, suivant ses lignes neutres, d'une vibration lumineuse, est indépendant de l'épaisseur et proportionnel à la tension. Si l'on place le cristal entre polariseur et analyseur croisés, le flux lumineux F émergeant de l'analyseur varie avec le déphasage suivant la relation bien connue $F = F_0 \sin^2 \varphi/2$, c'est-à-dire

$$F = F_0 \sin^2 \frac{kV}{2}.$$

Dans le visible, c'est-à-dire autour de 0,55 μ, ce flux est maximal pour V = 8 kV. Pour obtenir une modulation linéaire, il suffit de faire correspondre au signal « zéro » un point d'inflexion de cette caractéristique. On peut le faire aisément en interposant une lame quart d'onde entre analyseur et polariseur.

Nous avons utilisé deux procédés de modulation :

1. *Modulation directe.* — Dans ce procédé le spectre du signal appliqué au cristal couvre la bande 0-10 MHz d'une voie de télévision. Le cristal est placé dans un matériau rigide pour empêcher sa vibration par effet piézo-électrique. La tension de modulation de 1000 V crête à crête, provenant d'un amplificateur qui utilise une double tétrode montée en push-pull

classe B, est appliquée aux extrémités du cristal à l'aide de deux bagues conductrices. Pour une puissance de 50 W à la sortie de l'amplificateur, le taux de modulation obtenu est de 20 %.

En utilisant, comme source, une lampe à incandescence de 50 W et, comme récepteur, un photomultiplicateur 56 TVP (à couche trialcaline), on a obtenu une transmission de télévision sur une distance de 50 m avec deux optiques afocales de 4 cm d'ouverture. L'intensité lumineuse moyenne reçue était de l'ordre de $10^{-3}$ lm et le rapport signal/bruit observé voisin de 30 dB.

Dans la transmission d'un signal de télévision par voie hertzienne, l'obtention de la puissance émise est toujours liée aux opérations de modulation. L'intérêt des procédés de modulation de lumière qu'on vient de décrire est de rendre ces opérations indépendantes. On peut, sans changer le dispositif de modulation ni altérer ses performances, choisir une source de lumière de haute luminance, par exemple un laser hélium-néon rayonnant dans le visible (à 6 328 Å).

La sensibilité spectrale de la couche photoémissive trialcaline est telle qu'il suffit d'envoyer sur celle-ci 6 $\mu$W de lumière monochromatique à 6 328 Å pour obtenir le même photocourant que dans l'expérience précédente. Avec un taux de modulation de 80 % obtenu à l'aide de quatre cristaux, par exemple, la puissance nécessaire à la réception pour obtenir le même rapport signal/bruit, ne serait que de 0,4 $\mu$W. La portée d'un dispositif utilisant ce laser, un modulateur à quatre cristaux, deux télescopes de 20 cm d'ouverture et le photomultiplicateur précédent, serait, dans le vide, de plusieurs milliers de kilomètres.

2. *Modulation par l'intermédiaire d'une sous-porteuse.* — Dans ce procédé le spectre du signal appliqué au modulateur couvre une bande de 10 MHz centrée autour d'une fréquence sous-porteuse. En raison de la grande impédance présentée par le cristal, la puissance nécessaire en pratique pour obtenir un taux de modulation donné décroît avec la fréquence; par contre, la puissance absorbée par le cristal (par pertes diélectriques) croît rapidement avec elle. Le choix, dans nos expériences, d'une fréquence sous-porteuse de 900 MHz résulte d'un compromis entre le rendement de modulation et la puissance maximale admissible dans le cristal (voisine d'un demi-watt).

Le modulateur que nous avons réalisé se présente sous la forme d'une cavité coaxiale enserrant un cristal de $KH_2PO_4$ et fonctionnant suivant deux modes quart d'onde en opposition. Cette disposition permet d'obtenir un champ longitudinal maximal dans le cristal, le taux de modulation atteignant 50 % pour une puissance d'excitation crête de 30 W.

Comme nous ne disposions pas d'un récepteur de lumière capable de suivre la modulation à 900 MHz, nous avons fait fonctionner le modulateur dans une région quadratique de sa caractéristique, en supprimant la lame

quart d'onde, ce qui diminue très fortement le facteur de transmission du dispositif mais fait apparaître une composante de modulation entre 0 et 10 MHz. Nous avons pu cependant réaliser une transmission de télévision sur la même distance de 50 m et avec les mêmes optiques afocales de 4 cm d'ouverture que dans la première expérience, mais en utilisant une source de lumière de luminance plus élevée : une lampe à vapeur de mercure à haute pression de 100 W.

(*) Séance du 17 février 1964.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Quelques remarques au sujet des diagrammes Kirkwood-Bauer-Magat.* Note (*) de M^me **Josette Vincent-Geisse**, M^lles **Janine Jacob**, **Hélène Symvoulidou** et M. **Jean Lecomte**, Membre de l'Académie.

Nous examinons les changements apportés aux diagrammes Kirkwood-Bauer-Magat, quand on y remplace l'indice de réfraction dans le visible par celui correspondant au domaine infrarouge étudié. Bien que le déplacement des points soit souvent important, l'alignement ne se montre pas meilleur avec les nouveaux points expérimentaux qu'avec les anciens.

1. *Introduction.* — De nombreuses recherches ont été effectuées sur les spectres d'absorption infrarouge des substances à l'état condensé et sur la variation de fréquence observée pour un corps donné, en passant de l'état gazeux à l'état liquide ou dissous dans des solvants variés (M. L. Josien et coll. en France et L. J. Bellamy en Grande-Bretagne).

Dans le cas général, l'interprétation théorique des déplacements observés se montre difficile. S'il s'agit de solutions diluées et de solvants non polaires, on a tenté de relier simplement le déplacement relatif de fréquence $(\nu_{sol} - \nu_{gaz})/\nu_{gaz}$, aux propriétés diélectriques du solvant utilisé. En particulier, une théorie, tirée, d'une part, des travaux de Kirkwood et, d'autre part, de ceux de Bauer et Magat, a proposé une relation linéaire (conduisant au diagramme dit K. B. M.) entre le déplacement relatif $\Delta\nu/\nu$ et l'expression $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, $\varepsilon$ étant la constante diélectrique du solvant, égale, comme l'on sait, au carré de l'indice de réfraction, pour une même longueur d'onde. Aux très basses fréquences les molécules seraient complètement polarisées, et il conviendrait de prendre pour $\varepsilon$ la constante diélectrique statique $\varepsilon_s$. Si, au contraire, on admet qu'aux fréquences infrarouges considérées, seule la polarisation électronique a le temps de s'établir, on doit remplacer $\varepsilon$ par le carré $n^2$ de l'indice de réfraction pour une fréquence comprise entre celle des mouvements électroniques et celle des mouvements atomiques; pratiquement les auteurs ont pris jusqu'ici l'indice pour une raie du visible.

Les résultats obtenus montrent, le plus souvent, une linéarité assez grossièrement approchée : les points correspondant à un certain nombre de solvants usuels, non polaires, se placent quelquefois très bien sur une même droite et s'en écartent d'autres fois d'une quantité bien supérieure aux erreurs expérimentales. On peut remarquer, en passant, que même dans le cas où le diagramme K. B. M. conduit à de bons résultats, il ne nous semble pas convaincant, en raison des variations souvent faibles des indices de réfraction des solvants dans le visible, lorsqu'on passe de l'un à l'autre. On peut prévoir, *a priori*, un « tassement » des ordonnées des points représentatifs qui minimise des écarts à partir de la droite K. B. M.

Or la méthode, qui consiste à prendre pour $\varepsilon$ le carré de l'indice de réfraction pour une raie du visible, semble sujette à discussion. En l'absence de bande d'absorption importante du solvant, entre le visible et le domaine

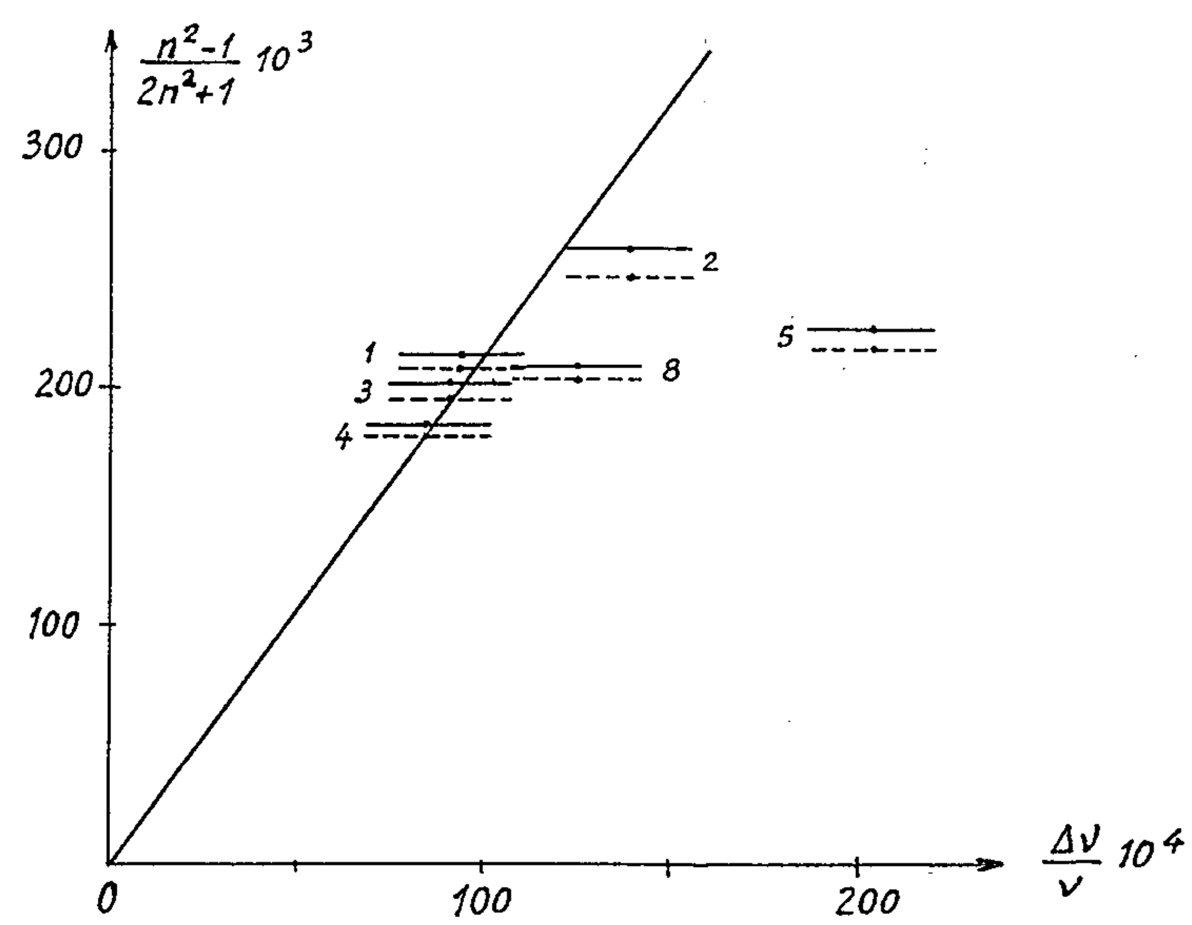



Fig. 1. — Bande de vibration de valence $\nu$ (NH) du pyrrole dans différents solvants : (1) tétrachlorure de carbone; (2) sulfure de carbone; (3) cyclohexane; (4) *n*-hexane; (5) benzène; (6) *p*-dioxanne; (7) acétone; (8) chloroforme; (9) nitrométhane. (La largeur des traits horizontaux représente l'incertitude sur $\Delta\nu/\nu$.)

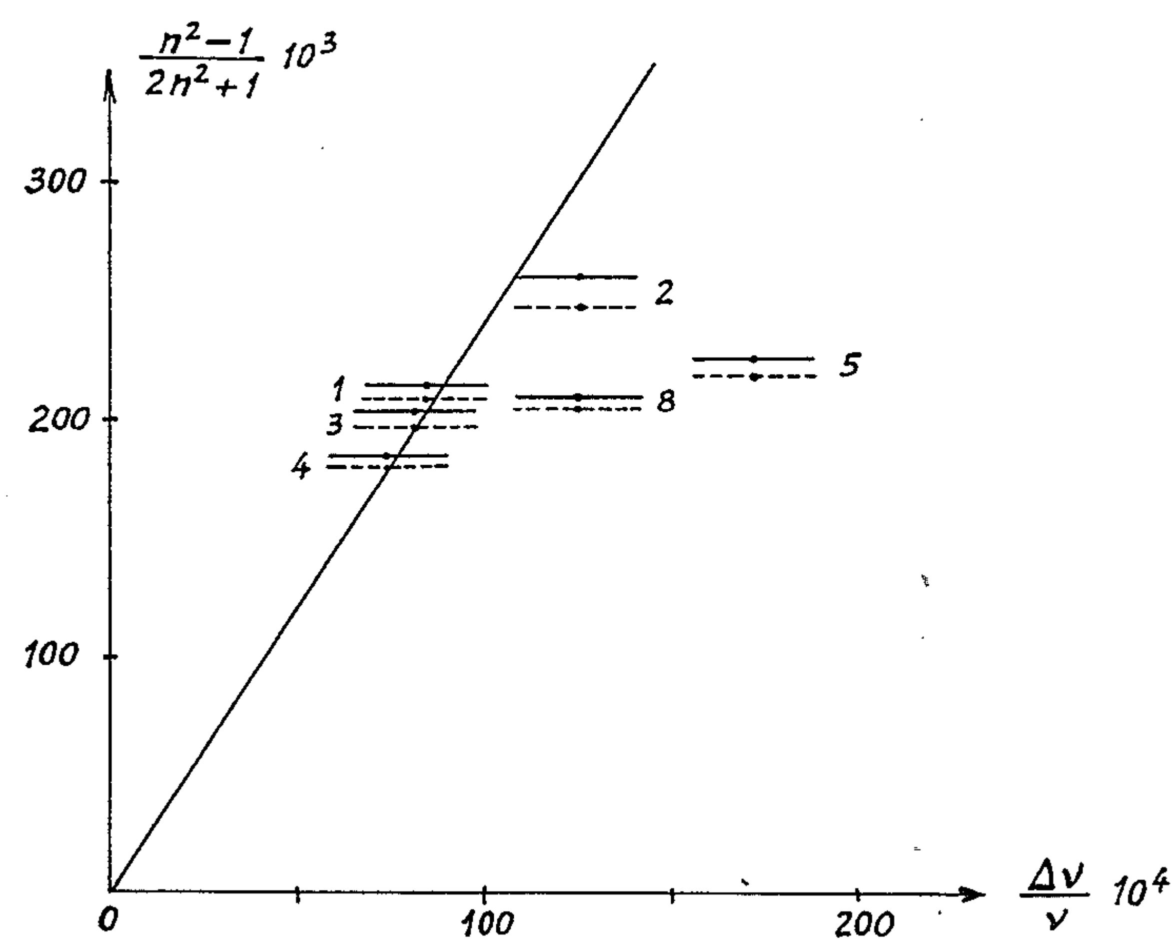



Fig. 2. — Bande de vibration de valence $\nu$ (OH) du butanol (mêmes solvants que la figure 1).

infrarouge utilisé, l'indice $n$ est un peu inférieur, dans l'infrarouge, à sa valeur dans le visible, et le diagramme général se montre peu perturbé; mais il en va différemment si le solvant possède de fortes bandes d'absorption, la quantité $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ présentant alors de grandes

variations en passant du visible à l'infrarouge. Nous avons recherché comment se trouvaient modifiés ces diagrammes en remplaçant les indices de réfraction dans le visible par ceux qui correspondaient à la région infrarouge étudiée.

2. *Indice de réfraction de quelques solvants.* — Depuis plusieurs années, nous avons déterminé systématiquement, au Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne, les indices de réfraction des liquides dans l'infrarouge. Les indices des solvants qui manquaient ont été mesurés spécialement. Nous réunissons, dans le tableau I, les valeurs de l'indice des différents solvants étudiés, provenant, soit de notre équipe, soit d'autres

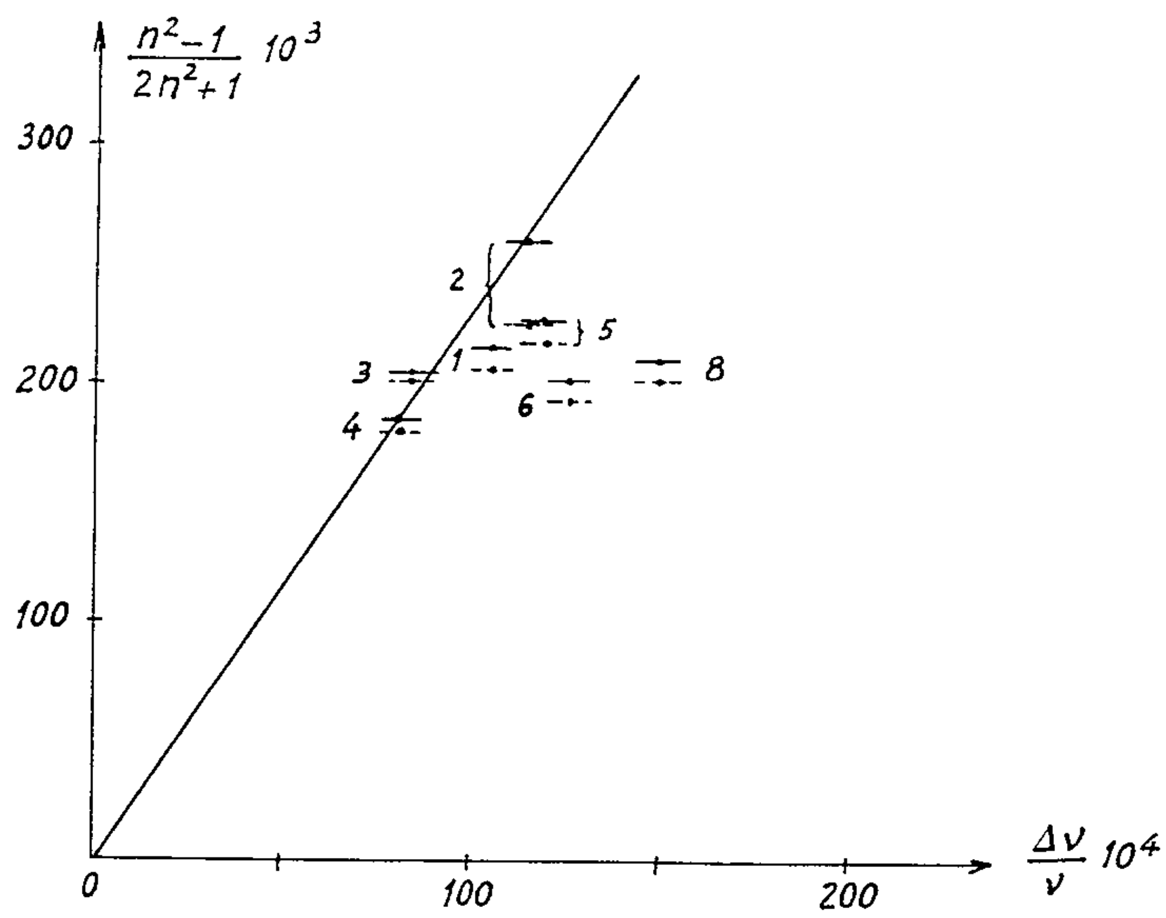



Fig. 3. — Bande de vibration de valence $\nu$(C=O) de l'acétone (mêmes solvants que la figure 1).

auteurs, d'une part dans le visible et, d'autre part, à la longueur d'onde même de la bande d'absorption considérée pour le soluté.

En examinant ce tableau, nous remarquons, dans l'ensemble, un abaissement de la valeur de l'indice lorsqu'on passe du visible à l'infrarouge. Ce changement reste souvent très faible; c'est le cas de différents solvants étudiés vers 3 530 $cm^{-1}$ (région de la bande de valence N—H du pyrrole). Dans une autre région (vers 730 $cm^{-1}$, où se place l'une des vibrations de valence C—Cl du chlorure de méthyle), on observe, relativement aux indices de réfraction dans le visible, soit une diminution notable de l'indice (benzène), soit une forte augmentation (tétrachlorure de carbone).

3. *Diagrammes Kirkwood-Bauer-Magat.* — Nous allons maintenant, en utilisant les résultats du tableau précédent, reprendre (*fig.* 1 à 5) quelques-uns des diagrammes K. B. M. obtenus par différents auteurs, et examiner les changements qui y sont apportés, quand on remplace

TABLEAU I.

| Auteurs. | Solvants. | $n$ visible. | ν (NH) Pyrrole M. L. Josien-N. Fuson). | | ν(OH) Butanol (J. Lascombe). | | ν(C=O) Acétone (N. S. Bayliss-A. R. H. Cole-L. H. Little). | | ν(C=O) Anhydride carbonique (J. Jacob). | | ν(C—Cl) Chlorure de méthyle (H. Symvoulidou) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ν (cm⁻¹). | $n$ solvant. | ν (cm⁻¹). | $n$ solvant. | ν (cm⁻¹). | $n$ solvant. | ν (cm⁻¹). | $n$ solvant. | ν (cm⁻¹). | $n$ solvant. |
| L. R. P. S...... | Tétrachlorure de carbone | 1,4630 | 3497 | 1,445 | 3638 | 1,445 | 1719 | 1,436 | 2336 | 1,441 | 716 | 1,733 |
| A. H. Pfund | | | | | | | | | | | | |
| J. Ramadier Delbès....... | Sulfure de carbone | 1,6295 | 3481 | 1,578 | 3623 | 1,579 | 1717,5 | 1,495 | 2333 | 1,558 | 716 | 1,62 |
| L. R. P. S...... | $n$-hexane | 1,3754 | 3500 | 1,360 | 3642 | 1,362 | 1723,5 | 1,359 | – | – | – | – |
| H. Jaffé et U. Oppenheim | | | | | | | | | | | | |
| L. R. P. S..... | Cyclohexane | 1,4290 | 3498 | 1,406 | 3639 | 1,408 | 1723 | 1,418 | 2336 | 1,420 | 720 | 1,424 |
| L. R. P. S...... | Benzène | 1,5011 | 3458 | 1,474 | 3606 | 1,475 | 1717 | 1,470 | 2336 | 1,473 | 710 | 1,366 |
| M A. Pittman... | Chloroforme | 1,4464 | 3486 | 1,432 | 3623 | 1,432 | 1711,5 | 1,421 | 2338 | 1,429 | – | – |
| L. R. P. S...... | $p$-dioxanne | 1,4232 | – | – | – | – | 1715,5 | 1,395 | 2339 | 1,409 | 708 | 1,448 |
| L. R. P. S...... | Acétone | 1,3588 | – | – | – | – | – | – | 2340 | 1,345 | 707 | 1,364 |
| L. R. P. S...... | Nitrométhane | 1,3818 | – | – | – | – | – | – | – | – | 707 | 1,336 |

L. R. P. S. Laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne.

l'indice dans le visible (traits pleins) par l'indice à la longueur d'onde étudiée (traits pointillés).

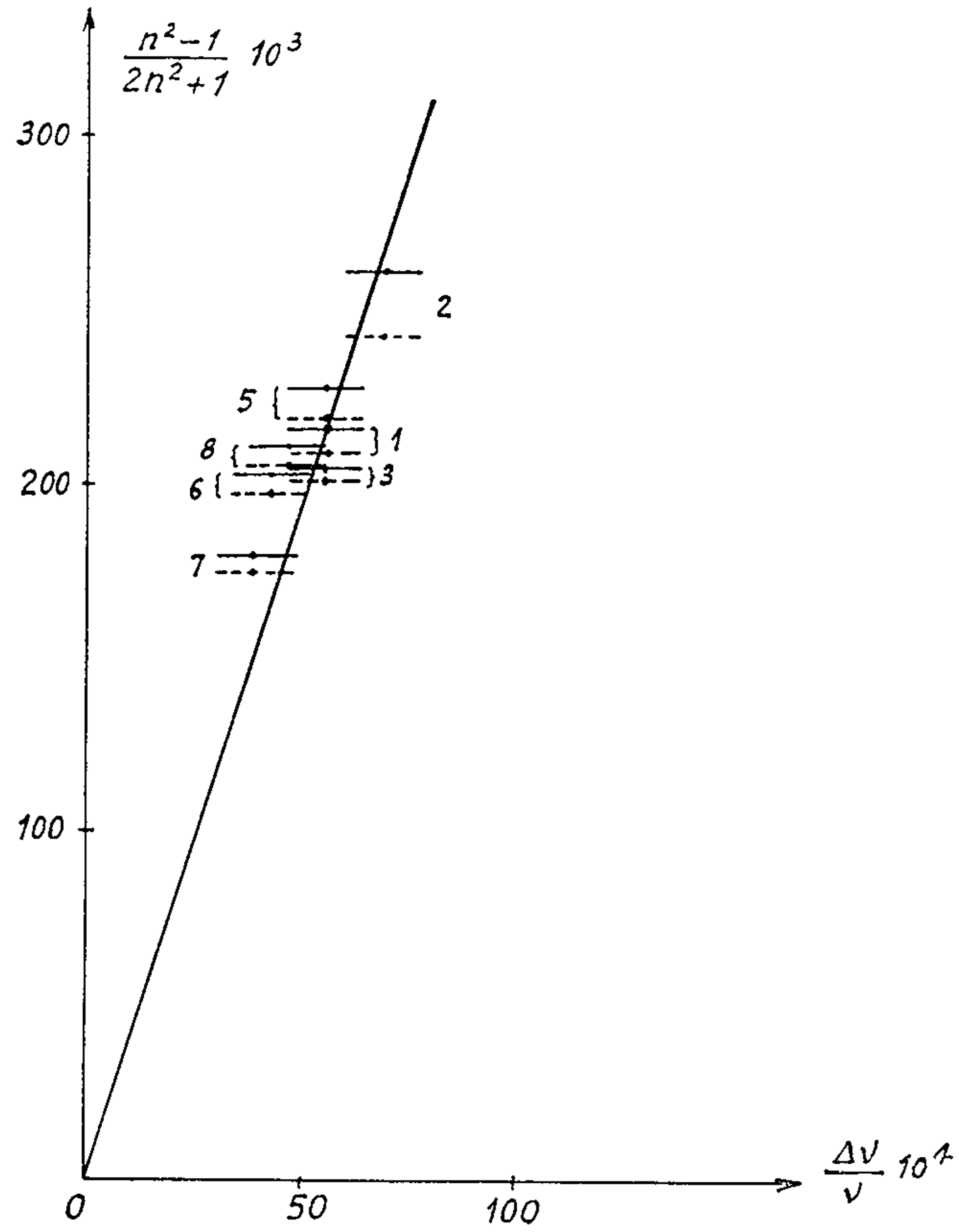



Fig. 4. — Bande de vibration de valence antisymétrique ν (C=O) de l'anhydride carbonique (mêmes solvants que la figure 1).

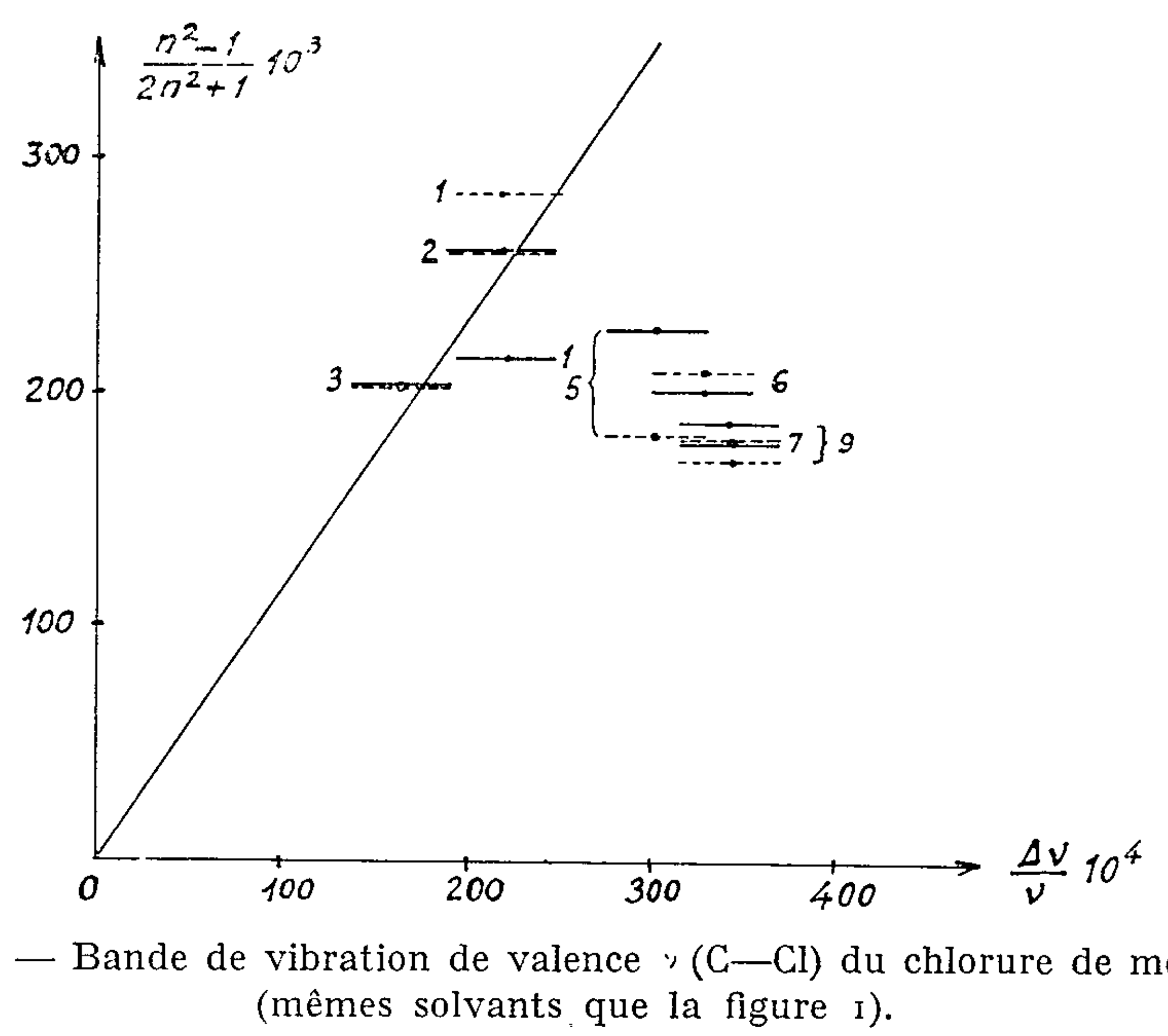



Fig. 5. — Bande de vibration de valence ν (C—Cl) du chlorure de méthyle (mêmes solvants que la figure 1).

Signalons que nous avons modifié le diagramme concernant la vibration $\nu$ (C=O) de l'acétone (*fig.* 3), donné par Bayliss et coll. ([3]) en portant en abscisses, au lieu des déplacements $\Delta\nu$, les déplacements relatifs $\Delta\nu/\nu$, ce qui ne change pas l'ordre des points représentatifs.

En examinant l'ensemble des diagrammes, nous constatons que les *nouveaux points, en général abaissés par rapport aux anciens, ne s'alignent pas mieux que ces derniers.* Nous pouvons, de plus, remarquer *l'importance des erreurs sur la détermination des déplacements relatifs,* $\Delta\nu/\nu$, *mesurés au moyen de spectromètres à prismes, assez peu dispersifs, alors que les erreurs dans la détermination du rapport* $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$, *restent faibles. Ces erreurs entraînent une grande incertitude sur le tracé de la droite K. B. M.*

*Conclusion.* — Nous avions l'espoir, en entreprenant ce travail, d'améliorer l'alignement des points expérimentaux dans les diagrammes K. B. M. Les figures précédentes montrent qu'il n'en est rien; les nouveaux points ne s'alignent pas mieux que les anciens.

Nos expériences ne permettent donc pas de décider si l'on doit continuer à utiliser, dans la formule de Kirkwood-Bauer-Magat, les indices de réfraction des solvants, mesurés dans le visible, ou ceux qui concernent la région infrarouge étudiée. Nous pourrons donc conclure que la théorie simple de Kirkwood-Bauer-Magat demanderait à être perfectionnée et précisée pour permettre d'interpréter, d'une manière certaine, les résultats expérimentaux, au moins dans le cas des solvants non polaires les plus inertes.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) M. L. Josien et N. Fuson, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1169 et 1264.
([2]) J. Lascombe, *Thèse*, Bordeaux, 1960.
([3]) N. S. Bayliss, A. R. H. Cole et L. H. Little, *Austral. J. Chem.*, 8, 1955, p. 26.
([4]) J. Jacob, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 523.
([5]) H. Symvoulidou, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Spectres d'absorption, entre 1070 et 1400 Å, du xénon et du krypton solides, purs ou en matrices à basse température.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Roncin**, **Venkataraman Chandrasekharan** et Mme **Nicole Damany**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les raies du gaz sont élargies et déplacées vers les grandes fréquences (sauf pour le xénon pur) et de nouvelles raies apparaissent vers les courtes longueurs d'onde.

Les gaz rares à l'état solide présentent un double intérêt : en effet, condensés à la température de l'hydrogène ou de l'hélium liquide, ils cristallisent dans le système cubique et constituent l'exemple le plus simple de cristaux moléculaires; par ailleurs, ce sont d'excellentes matrices pour l'isolement d'espèces actives.

Schnepp et Dressler (1) ont observé les raies d'absorption jusqu'à 1200 Å du xénon et du krypton solides, obtenus par condensation d'un jet sur une fenêtre transparente à 4,2°K; plus récemment Baldini et Knox [(2), (3)], en condensant un jet sur une fenêtre recouverte d'une substance fluorescente, ont obtenu les spectres d'absorption jusqu'à 900 Å du xénon et du krypton solides purs ainsi que celui du xénon dans l'argon.

Nous avons donné, dans une précédente publication (4), quelques résultats préliminaires, obtenus pour le xénon pur et piégé dans une matrice d'argon ou de krypton à 20 et 4,2°K. Depuis, nous avons apporté au dispositif expérimental des améliorations qui permettent de préciser certains points : en particulier le remplacement des fenêtres en fluorure de lithium poli par des fenêtres en fluorure de lithium brutes de clivage et des perfectionnements techniques de l'étincelle initiée sous vide fournissant le fond continu, nous ont permis d'étendre le domaine spectral à 1070 Å (93 000 $cm^{-1}$) avec une bonne reproductibilité et sans augmentation du temps de pose (300 étincelles). Par un meilleur contrôle des conditions d'éjection, nous avons pu évaluer avec une précision suffisante les concentrations de la substance active dans les matrices ainsi que les épaisseurs équivalentes déposées. Pour le xénon, les épaisseurs équivalentes variaient de 50 à 200 Å (1,5 à 6 $\mu g/cm^2$ de xénon pur) et la concentration moléculaire dans l'argon variait de 2 à 0,2 %.

Dans ces nouvelles conditions, nous avons repris l'étude du xénon pur et dans l'argon et entrepris celle du krypton, soit pur, soit en matrice d'argon ou de néon. Pour le xénon pur, nous observons une nouvelle bande vers 1200 Å et, pour le xénon dans l'argon, nous obtenons trois bandes supplémentaires : une bande étroite à 1175 Å, une bande faible vers 1160 Å et une bande plus large vers 1120 Å. L'aspect des bandes que nous avions déjà observées varie sensiblement avec la concentration dans la matrice et avec l'épaisseur des couches. C'est ainsi que la bande étroite située

à 1343 Å est fortement perturbée par la bande voisine (1372 Å), qui s'élargit rapidement et finit par devenir prépondérante. La figure 1 représente, en fonction de $\nu$ et $\lambda$, les densités optiques de trois couches A, B et C, dont les épaisseurs varient dans les rapports 1, 2 et 3 (50, 100 et 150 Å d'épaisseur équivalente de xénon environ). Les résultats obtenus aux plus faibles concentrations (0,5 %) nous ont amenés à penser que c'est la bande 1343 Å qui correspond effectivement au déplacement de la raie de

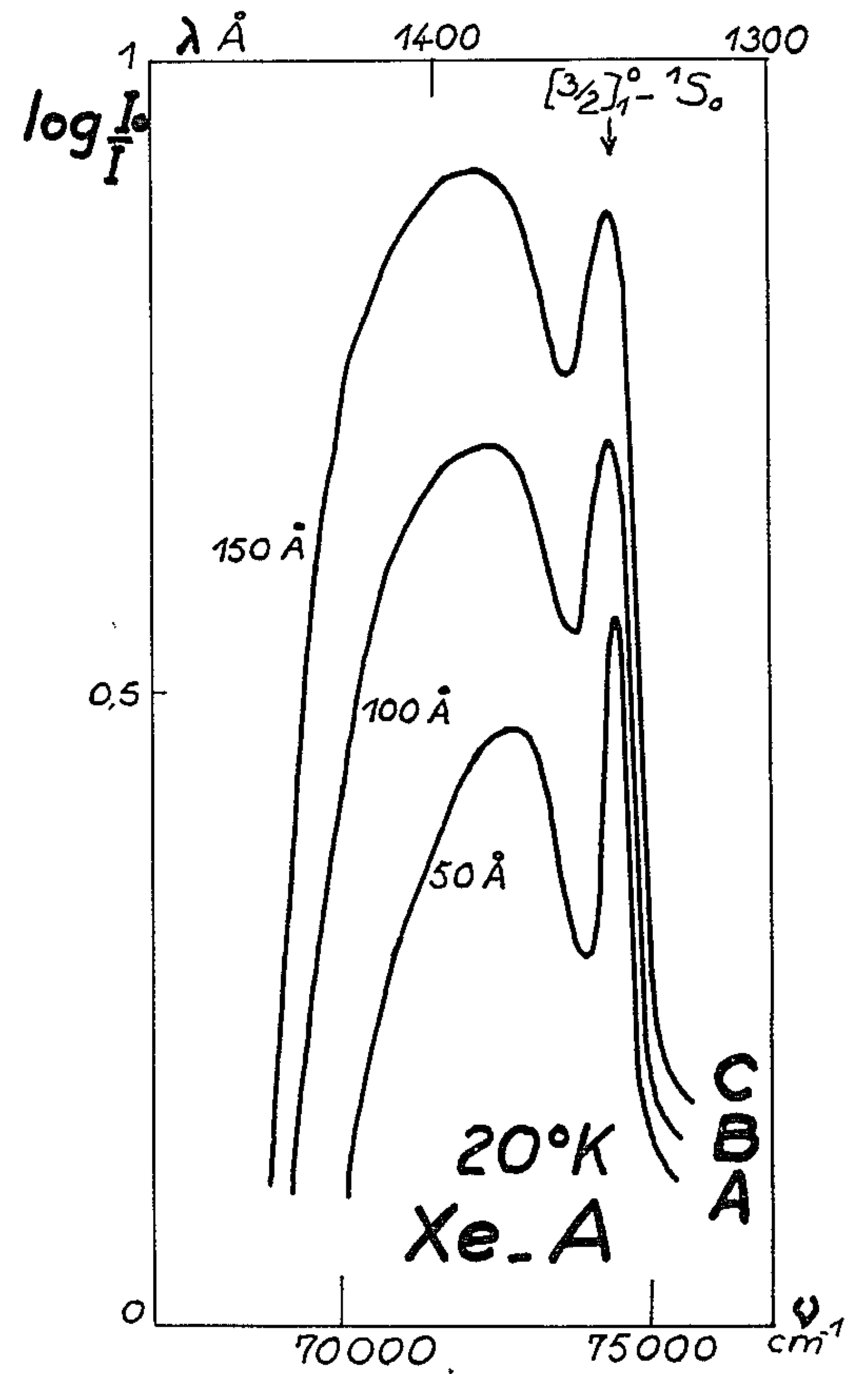



Fig. 1.

résonance 1469 Å du gaz, en accord avec les résultats de Baldini qui a utilisé des concentrations allant jusqu'à 0,1 %. Il en résulte un déplacement de 6 400 cm$^{-1}$. Si l'on extrapole à la densité de l'argon solide (990 amagats à 20°K) les résultats de Robin et Romand ([5]), on constate que le déplacement suit sensiblement une loi en $\rho^3$. Eu égard à la similitude du spectre du xénon pur et du xénon dans l'argon, nous pensons que c'est la nouvelle bande observée en matrice d'argon à 1175 Å, qui correspond à la seconde raie du gaz (déplacement de 7 925 cm$^{-1}$); en matrice de krypton la bande correspondante est masquée par l'absorption propre du krypton. Nous n'avons jamais aperçu, dans le spectre du xénon pur, la bande qui correspond à celle observée à 1243 Å dans l'argon et à 1275 Å dans le krypton.

Le tableau I indique les positions et les déplacements des bandes observées dans les spectres du krypton pur et en matrice d'argon à 20°K et de néon à 4,2°K.

TABLEAU I.

| Transition. | | Kr gaz. | Kr pur solide. | Kr-A solide. | Kr-Ne solide. |
|---|---|---|---|---|---|
| (A) $5s[3/2]^0_1 - 4p^6\,{}^1S_0$ | $\lambda$ (Å) | 1 236 | 1 216 | 1 149 | 1 170 |
| | $\nu$ (cm$^{-1}$) | 80 918 | 82 240 | 87 030 | 85 500 |
| | $\Delta\nu$ (cm$^{-1}$) | - | 1 320 | 6 115 | 4 580 |
| (B) $5s'[1/2]^0_1 - 4p^6\,{}^1S_0$ | $\lambda$ (Å) | 1 165 | 1 140 | 1 091 | 1 105 |
| | $\nu$ (cm$^{-1}$) | 85 848 | 87 720 | 91 660 | 90 500 |
| | $\Delta\nu$ (cm$^{-1}$) | - | 1 870 | 5 810 | 4 650 |

La figure 2 représente, en fonction des nombres d'onde, les densités optiques, en unités arbitraires, de deux couches condensées à 20°K, l'une de krypton pur, l'autre de krypton dans l'argon, d'épaisseurs équivalentes de 50 Å de krypton environ.

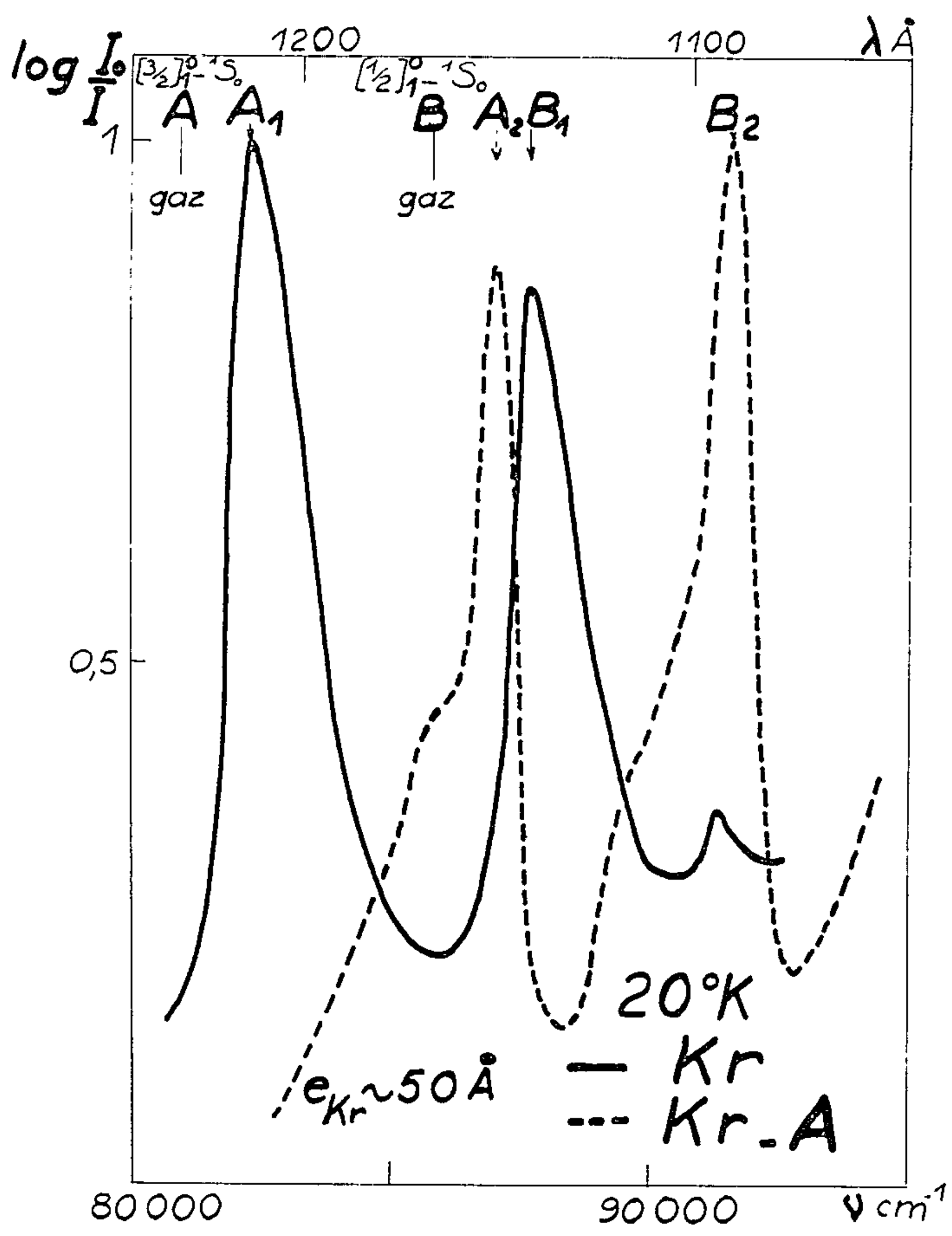



Fig. 2.

Le passage du gaz au solide pur se traduit par un déplacement vers les grandes fréquences de 1320 $cm^{-1}$ pour A et 1870 $cm^{-1}$ pour B et une troisième bande beaucoup plus faible apparaît vers 1095 Å.

Dans le spectre du krypton en matrice d'argon, les deux raies sont considérablement déplacées vers les grandes fréquences (6115 $cm^{-1}$ pour A et 5 810 $cm^{-1}$ pour B). De plus, chaque bande présente un épaulement vers les faibles fréquences, alors que rien de tel n'apparaît dans le spectre du solide pur.

Les résultats que nous donnons pour le spectre du krypton en matrice de néon à la température de l'hélium liquide, sont tout à fait préliminaires : les bandes, que nous observons vers 1170 et 1105 Å (déplacements de 4 580 $cm^{-1}$ pour A et 4 650 $cm^{-1}$ pour B), sont plus larges que celles obtenues avec le krypton dans l'argon; ceci est certainement dû au fait que le néon constitue une matrice moins rigide que l'argon à la température prise par la fenêtre. Ceci confirme l'avantage qu'il y a, dans tous les cas, à opérer avec une dilution plus grande de substance active dans la matrice, malheureusement nous sommes vite gênés, dans ce domaine spectral, par la diffusion des couches refroidies, dès qu'elles deviennent trop épaisses, ce qui ne nous a pas permis, dans les conditions actuelles, de diminuer davantage la concentration.

En ce qui concerne la bande 1372 Å du xénon dans l'argon et les épaulements des bandes du krypton dans l'argon, dont nous ne trouvons pas l'équivalent dans les spectres des solides purs, il se pourrait qu'ils correspondent à un site secondaire de la matrice, dont l'occupation par la substance active serait favorisée par l'exposition des couches au rayonnement ultraviolet très énergique émis par la source. Cette possibilité a déjà été envisagée à la suite de l'étude de la résonance paramagnétique électronique de couches irradiées par de la lumière ultraviolette (6). De nouvelles expériences seront nécessaires pour contrôler cette hypothèse, qui pourrait également expliquer quelques différences de détail entre certains de nos résultats et ceux de Dressler et de Baldini, qui ont chacun utilisé une source différente de la nôtre.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) O. Schnepp et K. Dressler, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 49.
(2) G. Baldini, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1562.
(3) G. Baldini et R. S. Knox, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 127.
(4) J.-Y. Roncin, V. Chandrasekharan, N. Damany et B. Vodar, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1212.
(5) S. Robin et J. Romand, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1455.
(6) E. L. Cochran, V. A. Bowers, S. N. Foner et C. K. Jen, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 1959, p. 43.

*(Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)*

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Mesure du facteur de Landé du niveau* $5^3P_1$ *du cadmium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat** et **Pierre Salliot**, transmise par M. Louis Néel.

Principe de la méthode. — Thaddeus et Novick ont déterminé le facteur de Landé $g_J$ du niveau de résonance $5^3P_1$ du cadmium par la méthode des « croisements de niveaux » appliquée aux isotopes impairs de cet élément, grâce à la connaissance préalable de la structure hyperfine [1]. Il ne nous a pas paru sans intérêt de le mesurer à nouveau par la méthode plus directe de la « double résonance » de Brossel et Bitter [2] bien que la précision que nous puissions atteindre ainsi soit inférieure à celle de la méthode précédente.

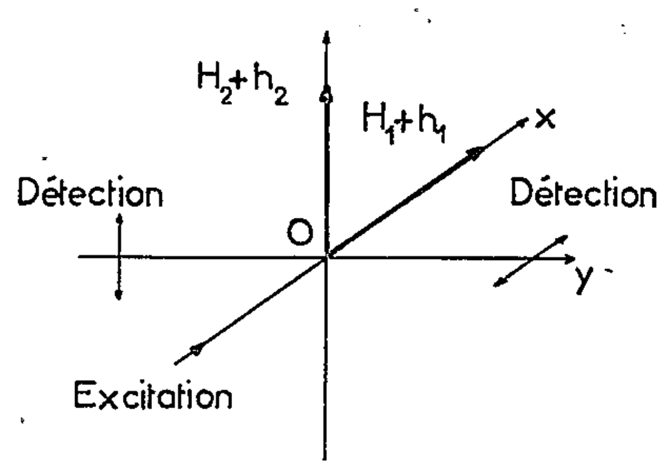
On opère dans le champ magnétique créé par une bobine sans fer en mesurant le courant magnétisant lors de la résonance magnétique. On étalonne le champ magnétique en pointant les résonances magnétiques de l'état fondamental $3^2S_{1/2}$ du sodium, observées par la méthode de « pompage optique » [3].

Résonance magnétique du niveau $5^3P_1$ du cadmium. — *a. Dispositif expérimental.* — La vapeur de cadmium est contenue dans une cellule cubique de 3 cm d'arête, portée à 180°C dans un four chauffé électriquement à l'aide de résistances en « Thermocoax » Philips, qui créent un champ magnétique alternatif parasite négligeable [4]. Le champ magnétique statique est obtenu à l'aide de deux paires de bobines en position de Helmholtz. Les bobines $B_1$ créent un champ magnétique horizontal $\vec{H}_1$, dans la direction $Ox$ de la composante horizontale $\vec{h}_1$ du champ terrestre. Les bobines $B_2$ créent un champ magnétique vertical $\vec{H}_2$ qui compense la composante verticale $\vec{h}_2$ du champ terrestre. Le champ directeur est donc parallèle au méridien magnétique ($Ox$). L'excitation lumineuse se fait suivant la direction $Ox$, en lumière naturelle (excitation $\sigma_+ + \sigma_-$ incohérente). La source lumineuse est une lampe à cadmium OSA. La lumière de résonance optique est détectée dans la direction horizontale $Oy$ perpendiculaire à $Ox$, à l'aide de deux photomultiplicateurs, disposés de part et d'autre de la cellule, qui reçoivent respectivement des faisceaux lumineux, polarisés $\pi$ et $\sigma$.

*b. Compensation du champ terrestre* (cf. *figure*). — Soit

$$H_x = H_1 + h_1, \qquad H_z = H_2 + h_2$$

les composantes du champ total H sur O$x$ et O$z$ (la composante $H_y$ étant nulle). Pour compenser $h_2$, c'est-à-dire pour annuler $H_z$, on observe la lumière de résonance à l'aide d'un seul des photomultiplicateurs précédents, en faisant varier le champ $H_2$ par variation du courant $I_2$ dans les bobines $B_2$, $H_1$ étant maintenu nul ($H_x = h_1$). Par raison de symétrie, le signal est le même pour deux valeurs opposées de $H_z = H_2 + h_2$. La courbe donnant le signal en fonction de $I_2$ a donc un axe de symétrie, qui correspond à l'annulation exacte de $H_z$. On fixe alors $I_2$ à la valeur correspondant à cet axe. La précision de cette détermination est de l'ordre de quelques milligauss. Le champ H étant voisin de 10 gauss lors des pointés de résonances magnétiques, une composante $H_z$ de moins




de 10 mgauss ne modifie pas de plus de $10^{-5}$ gauss la valeur du champ total, ce qui n'introduit qu'une erreur négligeable puisque la précision de la mesure ne dépasse pas le dix-millième. Nous avons d'ailleurs vérifié qu'une modification de $I_2$ trois fois plus grande que l'incertitude expérimentale n'entraînait aucun déplacement appréciable des résonances magnétiques.

*c. Détection de la résonance magnétique.* — La résonance magnétique pouvait être pointée avec précision en utilisant la technique classique d'opposition des signaux de résonance optique $\pi$ et $\sigma$ dans un galvanomètre ([5]). Toutefois, pour éviter de modifier le dispositif expérimental lors des mesures croisées décrites ci-dessous, nous avons toujours pointé les raies avec le même dispositif de modulation et d'amplification sélective que pour le sodium.

Résonance magnétique du niveau $3\,^2S_{1/2}$ du sodium. — *a. Dispositif expérimental.* — La cellule à cadmium est remplacée par une cellule à sodium de mêmes dimensions, contenant du sodium et de l'argon à une pression de 1 mm de mercure, portée à 125°C. La lumière incidente, fournie par deux lampes OSA à sodium, peut être polarisée $\sigma_+$ ou $\sigma_-$. Le rapport des intensités des raies $D_1$ et $D_2$ fournies par les sources est trop voisin de 1 pour que la détection de la résonance magnétique par la technique d'absorption de Dehmelt ([6]) soit aisée. Nous avons opposé les signaux de résonance optique $\pi$ et $\sigma$ et observé ainsi le « taux d'orientation »

lors de la résonance magnétique $[(|\Delta I_\pi|/I_\pi) + (|\Delta I_\sigma|/I_\sigma)]$ (7). Mais celui-ci, dans une cellule de petites dimensions, reste toujours faible, même à la pression optimale d'argon choisie pour le remplissage. Le signal de résonance magnétique ne dépasse pas quelques dix-millièmes du signal de résonance optique. Les instabilités à très basse fréquence des sources lumineuses empêchent alors toute détection à l'aide seulement d'un galvanomètre. Il est préférable de moduler le signal à une fréquence de quelques hertz et de l'amplifier sélectivement. Le bruit dû aux sources lumineuses est alors pour une même bande passante, beaucoup plus petit qu'au voisinage de la fréquence zéro.

Pour moduler le signal, il a été commode de pulser la puissance haute fréquence à 30 Hz. Les signaux $\pi$ et $\sigma$ reçus par les deux photomultiplicateurs sont opposés à l'entrée d'un amplificateur sélectif à 30 Hz. Le signal est mesuré directement à la sortie de l'amplificateur. Le rapport signal sur bruit, de l'ordre de 5 à 10, est suffisant pour que le pointé des raies du sodium soit réalisable avec une précision de l'ordre de 1/5 de leur largeur. Dans les mêmes conditions, il est de l'ordre de 100 avec les résonances du cadmium et la précision du pointé est de l'ordre de 1/100 de leur largeur. Cette précision est meilleure que celle de la mesure du courant magnétisant dans les bobines $B_1$, faite à $10^{-4}$ près environ à l'aide d'un potentiomètre Leeds-Northrup.

*b. Étalonnage du champ magnétique.* — Aux faibles niveaux de radiofréquence, les résonances les plus intenses observées dans le cas du sodium correspondent aux transitions $(m_F = +2 \leftrightarrow m_F = +1)$ et $(m_F = -2 \leftrightarrow m_F = -1)$ du niveau hyperfin $F = 2$ de l'état $3\,^2S_{1/2}$ en excitation $\sigma_+$ et $\sigma_-$ respectivement. Le rapport de la distance de ces résonances à leur position moyenne permet de contrôler l'identification qu'on en a faite au moyen des formules de Breit-Rabi (8).

Conduite des mesures. Résultats. — Chaque série de mesures était faite en alternant plusieurs fois le pointé des résonances du cadmium et du sodium. Pour chaque résonance, on déterminait non pas le champ magnétique au centre de la raie de résonance, mais le courant dans les bobines $B_1$, qui lui est proportionnel, et l'on éliminait la composante horizontale $h_1$ du champ terrestre en prenant la moyenne des résultats obtenus dans les deux sens possibles du courant $I_1$ dans les bobines $B_1$.

Les fréquences utilisées étaient de 7 974 kHz pour le sodium, de 25 000 kHz pour le cadmium. La largeur des raies de résonance magnétique était de 2 kHz environ pour le sodium, 150 kHz environ pour le cadmium. La reproductibilité des diverses séries de mesures qui ont été faites était satisfaisante et la dispersion des résultats obtenus pour $g_J$ autour de leur valeur moyenne ne dépasse pas un dix-millième. Les corrections diverses (déplacement des résonances par effet Bloch-Siegert par exemple)

étaient négligeables devant les erreurs de mesures. Nous avons trouvé que $g_J = 1,49977 \pm 0,00015$, en bon accord avec le résultat de la méthode des croisements de niveaux [1].

(*) Séance du 24 février 1964.


(1) P. Thaddeus et R. Novick, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1774.

(2) F. Bitter et J. Brossel, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 308.

(3) A. Kastler, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 25.

(4) J. Buteaux, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961; J.-P. Barrat et J. Buteaux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2668.

(5) J. Brossel, *Thèse*, Paris, 1952; *Ann. Physique*, 7, 1952, p. 622.

(6) H. G. Dehmelt, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1487.

(7) C. Cohen-Tannoudji, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1956; C. Cohen-Tannoudji, J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1522.

(8) G. Breit et I. Rabi, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2082.


(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Caen.*)

LUMINESCENCE. — *Luminance d'une cellule électroluminescente alimentée par une tension sinusoïdale présentant un ronflement.* Note (*) de M. **Gilles Batailler** et Mlle **Jacqueline Pragout**, présentée par M. Louis Néel.

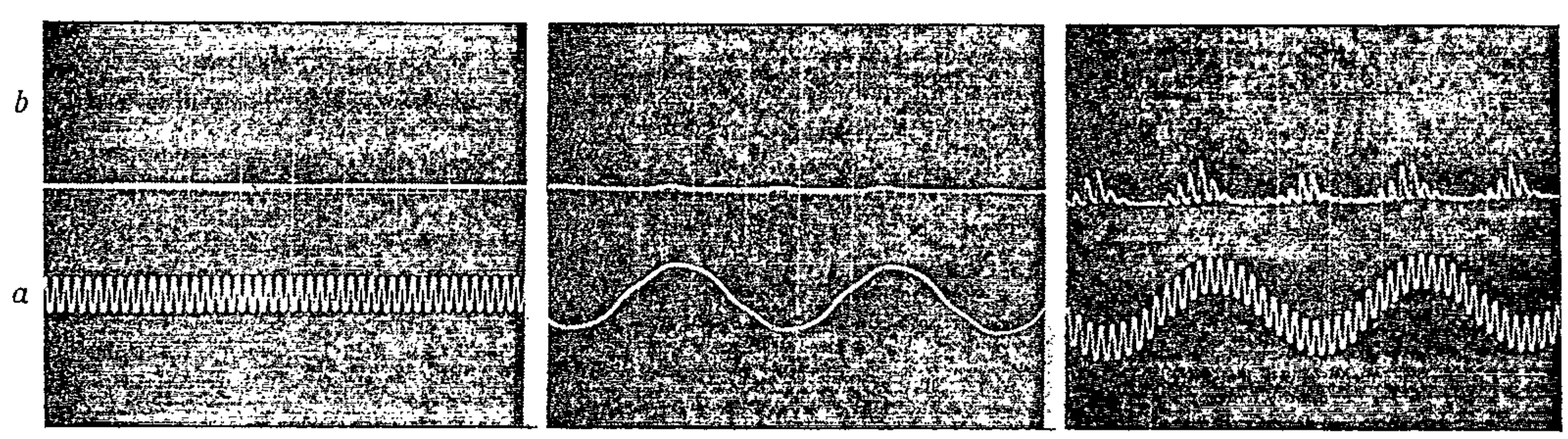
L'addition d'un ronflement à une tension sinusoïdale alimentant une cellule électroluminescente entraîne un renforcement ou une légère extinction de la luminance, dépendant de la longueur d'onde considérée. Les résultats semblent être justifiés par le modèle « donneur-accepteur associés ».

Lorsqu'à une tension sinusoïdale $V_1$ qui alimente une cellule électroluminescente (CEL) on superpose une seconde tension sinusoïdale $V_2$ de fréquence très différente (pour éviter l'influence du déphasage), on constate que la luminance intégrée résultante est différente de la somme des luminances intégrées obtenues pour chaque alimentation en onde pure : l'effet le plus important est un renforcement de luminance, dans d'autres cas une légère extinction a été constatée.

L'étude expérimentale a tout d'abord été faite sur une cellule Philips verte, type EL 000-19/200 (que nous noterons CEL 1) pour laquelle nous avons choisi la longueur d'onde 0,539 μ. La figure 1 montre la forme de l'onde alternative de luminance résultant d'une alimentation $V_1$ à 1000 Hz à laquelle est superposée une tension de ronflement $V_2$ à 50 Hz.

Le dernier oscillogramme met en évidence une onde alternative de luminance due au 1000 Hz fortement modulée à 100 Hz alors que la tension $V_1$ à 1000 Hz seule n'entraîne pas d'électroluminescence sensible.

Cette cellule présente un net renforcement de la luminance intégrée lorsqu'elle est alimentée en onde complexe (*fig.* 2). Cette étude a été reprise sur une cellule électroluminescente bleue, notée CEL 2, présentant égale-




| $V_1$ = 30 V crête à crête. | $V_1$ = 0 V. | $V_1$ = 30 V crête à crête. |
|---|---|---|
| $V_2$ = 0 V. | $V_2$ = 60 V crête à crête. | $V_2$ = 60 V crête à crête. |

Fig. 1. — CEL 1, λ = 0,539 μ.
*a*, onde d'alimentation; *b*, onde de luminance.

ment des propriétés phosphorescentes. Là encore, un net renforcement a été observé. Nous avons défini un coefficient de renforcement

$$\rho = \frac{L(V_1, V_2) - L(V_1)}{L(V_1)},$$

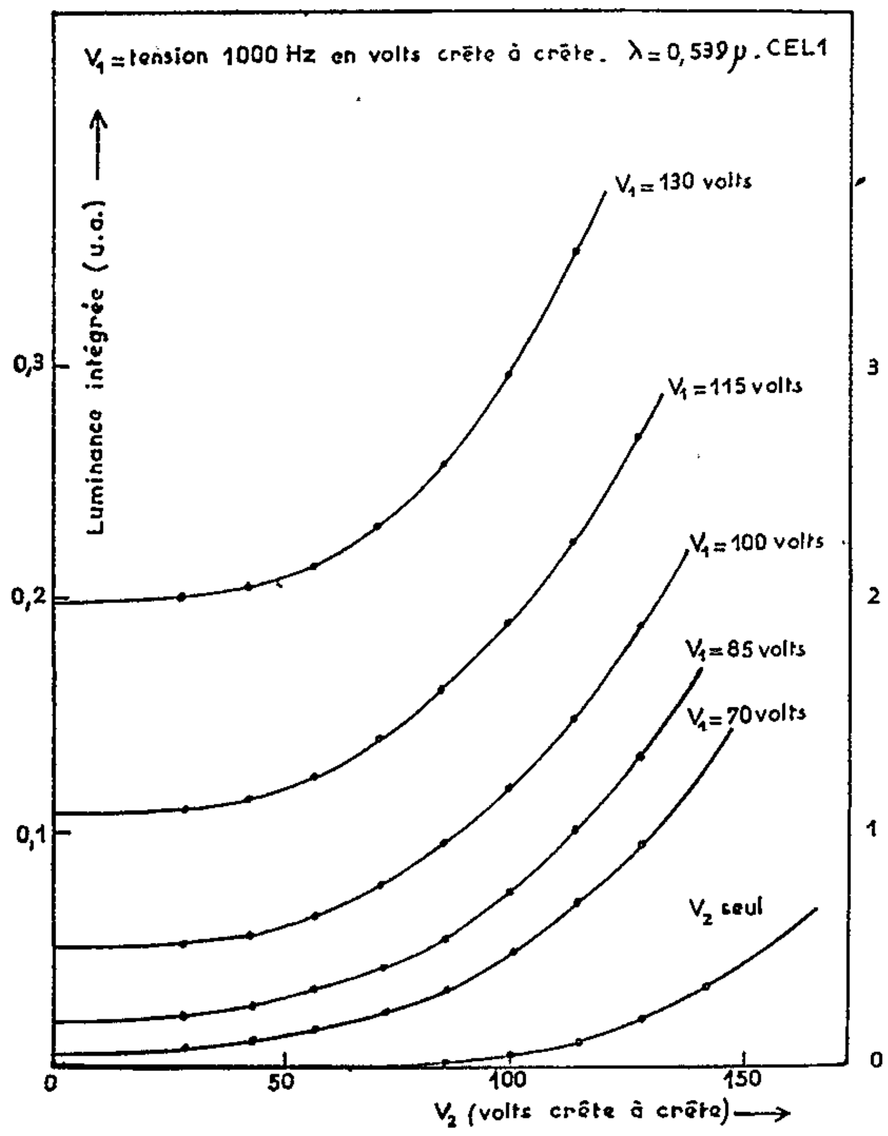


Fig. 2.

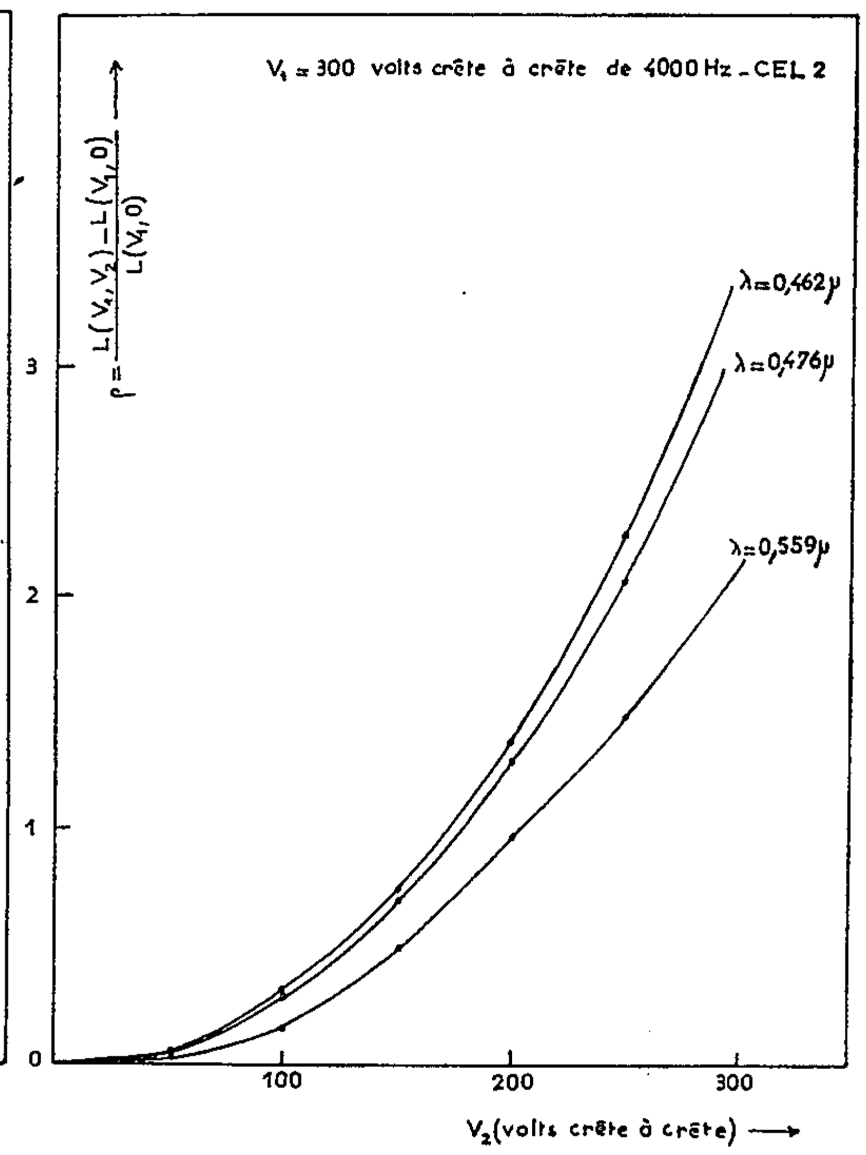


Fig. 3.

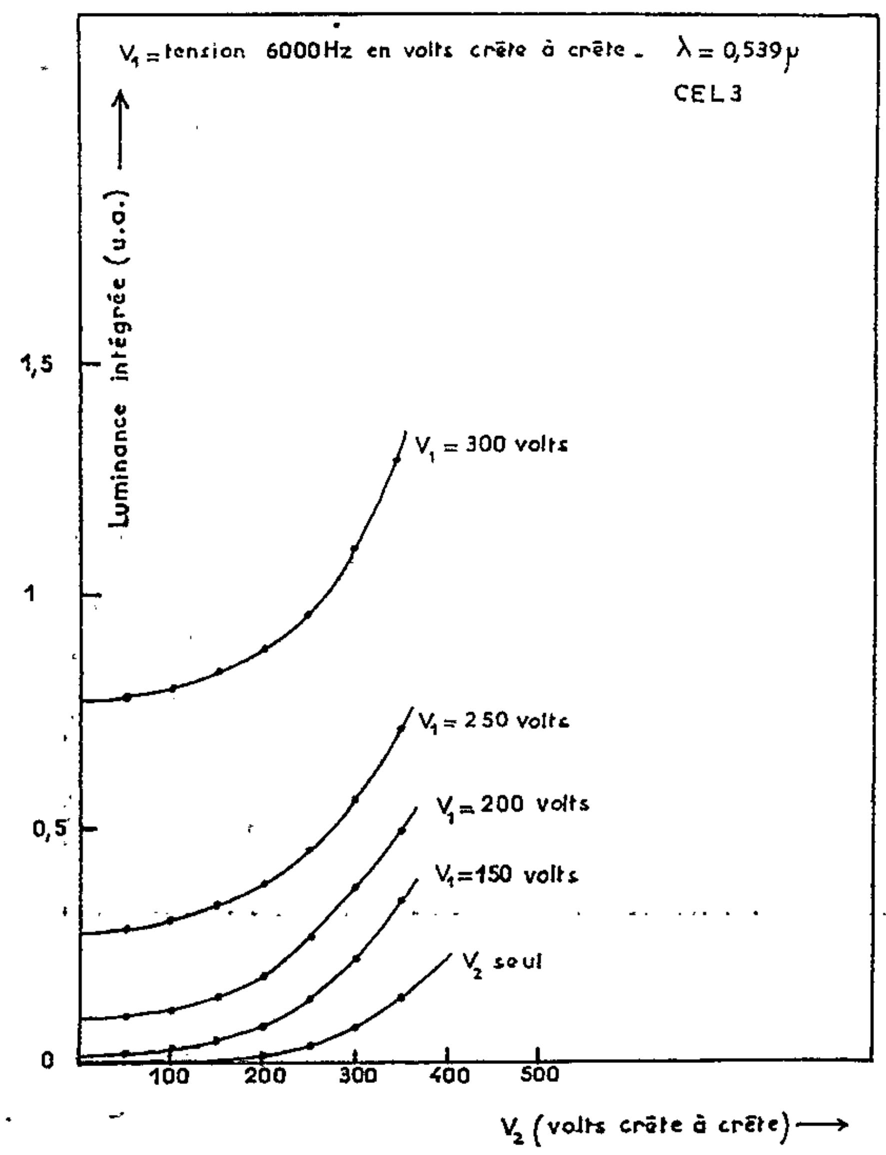


Fig. 4 *a*.

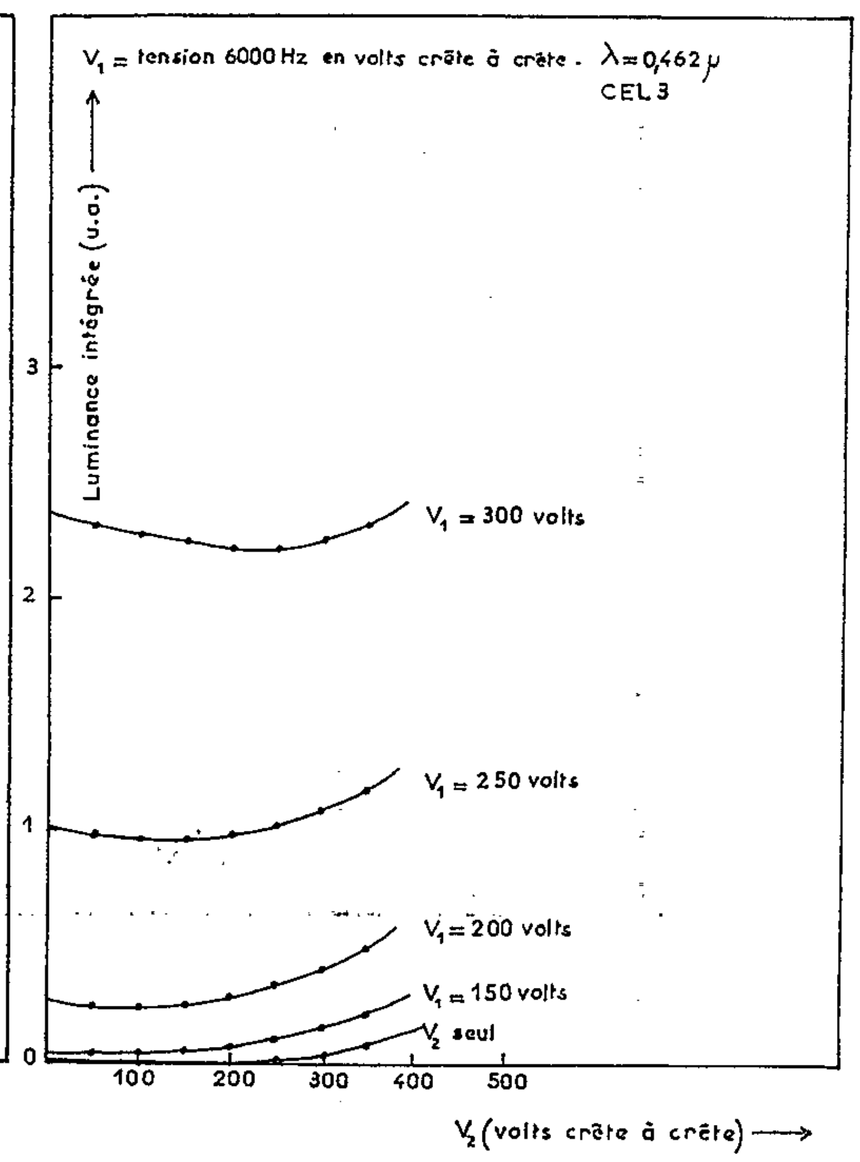


Fig. 4 *b*.

coefficient dont nous avons représenté les variations en fonction de $V_2$ pour différentes longueurs d'onde (*fig.* 3).

L'étude précédente a été effectuée pour d'autres produits, en particulier pour la poudre électroluminescente verte Leuchtsfoffwerk (CEL 3). Nous avons alors toujours noté un renforcement pour le vert ($\lambda = 0{,}539\ \mu$; *fig.* 4 *a*), mais une légère extinction dans le bleu ($\lambda = 0{,}462\ \mu$; *fig.* 4 *b*). L'évolution de $\rho$ est donnée sur la figure 5.

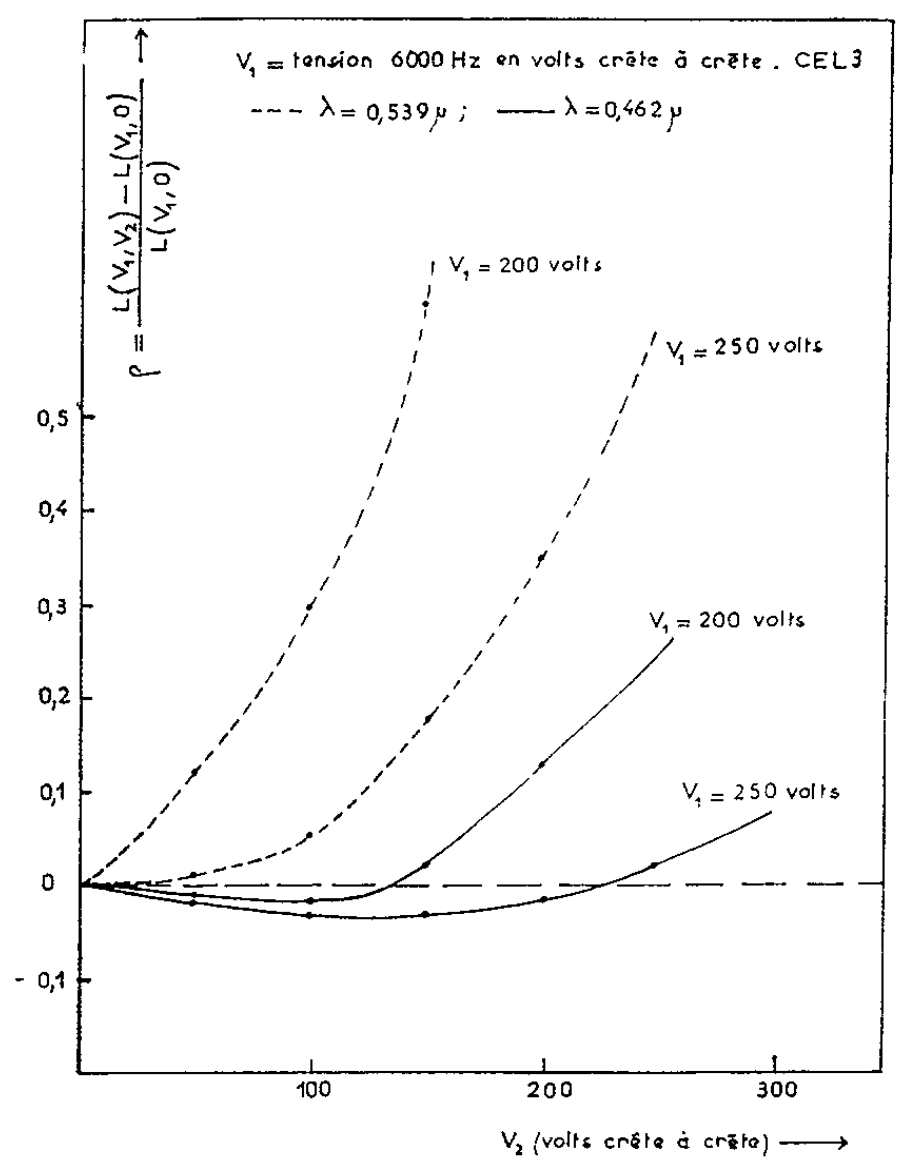



Fig. 5.

Les variations du coefficient de renforcement en fonction de la longueur d'onde semblent mettre en évidence une hypothèse qui soit liée aux pièges et aux centres donneurs : on peut, en effet, penser que les centres sont du type « donneur-accepteur associés » (l'émission lumineuse intervenant lors d'une transition entre l'état excité placé en position de donneur et l'état fondamental du centre placé en position d'accepteur).

L'addition d'un ronflement de fréquence très différente provoque un dépiégeage complémentaire des pièges peu profonds, favorisant ainsi les probabilités de transitions radiatives des centres donneurs moins profonds responsables des émissions de plus faible longueur d'onde.

Le complément d'informations apporté par les résultats obtenus sur le produit vert Leuchtstoffwerk nous a conduits à l'hypothèse d'un mécanisme plus complexe. L'addition d'une tension de ronflement peut, en effet, avoir une seconde conséquence : on peut admettre qu'elle augmente les

probabilités de retour des électrons des centres donneurs dans la bande de conductibilité avant l'émission radiative, ceci pouvant compenser l'augmentation des recombinaisons radiatives due au dépiégeage des pièges peu profonds et même provoquer un léger phénomène d'extinction. Cette probabilité de vidage d'un centre donneur est d'autant plus accentuée que le centre donneur associé est plus près de la bande de conductibilité, ce qui explique le fait d'avoir trouvé un phénomène d'extinction plus marqué pour les faibles longueurs d'onde.

*En conclusion*, étant donné l'importance que doit présenter l'existence des pièges, on peut penser que les poudres électroluminescentes ayant de nombreux pièges superficiels doivent toujours manifester un renforcement important, car l'effet de dépiégeage l'emporte sur les probabilités de retour direct des électrons des centres donneurs dans la bande de conductibilité. La cellule électroluminescente de propriétés phosphorescentes a d'ailleurs montré un renforcement quelle que soit la longueur d'onde sélectionnée.

(*) Séance du 17 février 1964.

*(Laboratoire d'Électrotechnique de la Faculté des Sciences de Poitiers.)*

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Structure de l'état excité des centres* F *dans* NaCl, NaBr *et* KCl. Note (*) de MM. **Robert Romestain** et **Jean Margerie**, présentée par M. Jean Lecomte.

Par étude du dichroïsme circulaire magnétique à 1,86° K, on a mesuré les structures fines suivantes pour les états excités des centres F : — 62 ± 7 $cm^{-1}$ dans NaCl; — 228 ± 50 $cm^{-1}$ dans NaBr, et — 84 ± 10 $cm^{-1}$ dans KCl.

En étudiant le dichroïsme circulaire magnétique à très basse température, Karlov et coll. (1) ont mis en évidence l'existence d'une structure, non résolue par absorption optique ordinaire, dans l'état excité de la bande F de KBr. Si l'on fait l'hypothèse que cette structure a pour origine une interaction spin-orbite, et que les probabilités de transition en lumière polarisée pour la bande F sont les mêmes que pour les transitions $^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}$ d'un atome alcalin « libre », la structure fine $\Delta$ ainsi détectée vaut $\Delta = -240 \pm 32\ cm^{-1}$ (2). Elle est inversée, le quadruplet se trouvant en dessous du doublet. En étudiant l'effet Faraday dans la bande F, Lüty et Mort (3) ont également trouvé une structure pour l'état excité des centres F dans KCl. En faisant des hypothèses identiques à celles de la référence (1), ils évaluent cette structure à $\Delta = -25\ cm^{-1}$. Nous avons repris [sur le même montage expérimental (1)] l'expérience de Karlov et coll. pour étudier comment $\Delta$ varie, quand on passe d'un halogénure alcalin à un autre. Le but de la présente Note est de décrire les résultats ainsi obtenus.

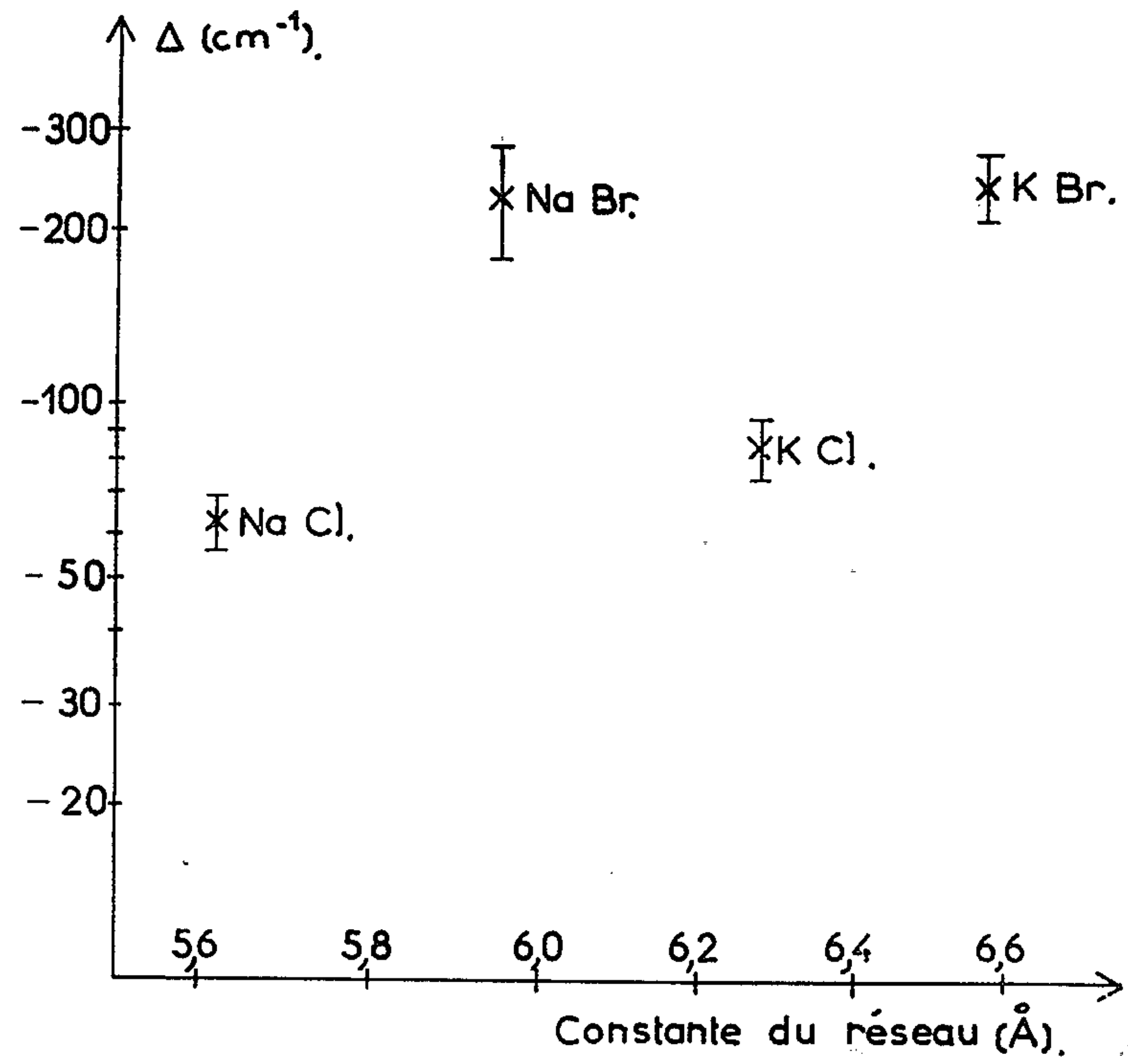
Nous avons employé deux échantillons de NaCl, colorés additivement à 735°C par la méthode de Van Doorn (4); deux de KCl (colorés par la même méthode à 690°C); un de NaBr, coloré par irradiation aux rayons X à la température ambiante. Le tableau I résume les caractéristiques de ces divers échantillons et les principaux résultats obtenus.

TABLEAU I.

| | Échantillon n° | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
| Nature | NaCl | NaCl | NaBr | KCl | KCl |
| Epaisseur (cm) | 0,304 | 0,340 | 0,206 | 0,176 | 0,449 |
| Concentration ($cm^{-3}$) | $3,2.10^{16}$ | $1,0.10^{16}$ | $1,7.10^{16}$ | $5,1.10^{16}$ | $0,9.10^{16}$ |
| $k_{max}$ ($cm^{-1}$) | 9,7 | 3,2 | 4,8 | 26 | 4,6 |
| W ($cm^{-1}$) | $2,1.10^3$ | $2,0.10^3$ | $2,4.10^3$ | $1,34.10^3$ | $1,34.10^3$ |
| $T_1$ (s) | $(2,3 \pm 0,3).10^2$ | - | $(0,4 \pm 0,1).10^2$ | $1,1\ .10^2$ | $(8 \pm 2).10^2$ |
| $(k^{\sigma_+}_{1/2} - k^{\sigma_+}_{1/2})_{max}$ ($cm^{-1}$) | $0,26 \pm 0,04$ | $0,096 \pm 0,018$ | $0,41 \pm 0,02$ | $1,75 \pm 0,09$ | - |
| $(k^{\sigma_+}_{1/2} - k^{\sigma_+}_{-1/2})_{min}$ ($cm^{-1}$) | $-0,30 \pm 0,02$ | $-0,105 \pm 0,009$ | $-0,45 \pm 0,04$ | $-1,58 \pm 0,13$ | $-0,27 \pm 0,03$ |
| $\Delta$ ($cm^{-1}$) | $-61 \pm 7$ | $-63 \pm 13$ | $-228 \pm 50$ | $-84 \pm 10$ | $\sim -79$ |

La concentration a été évaluée en utilisant la formule de Smakula : $Nf = 1,29.10^{17}\ n\,(n^2 + 2)^{-2}\ k_{max\,(cm^{-1})}\ W_{(eV)}$ ; avec $f = 0,81$ pour NaCl;

0,8 pour NaBr et 0,90 pour KCl. W et $k_{max}$ représentent respectivement la largeur totale à mi-hauteur et le coefficient d'absorption maximal mesurés à 1,86°K. $T_1$ est le temps de relaxation spin-réseau dans l'état fondamental de l'échantillon à 1,86°K, 8 600 Oe. Ce paramètre a été mesuré par la méthode décrite dans la référence [1]. Nous n'avons pas cherché à le déterminer avec précision, mais la connaissance de son ordre de grandeur est indispensable, car il conditionne la méthode expérimentale à employer : sous peine de sous-estimer le signal, on doit attendre, avant de faire une mesure, un temps long devant $T_1$ pour laisser aux spins le temps de se polariser. En particulier, des mesures complètes n'ont pas pu être faites




sur l'échantillon n° 5 dont le temps de relaxation est trop long. On s'est borné à vérifier que les résultats qu'il donne sont compatibles avec ceux de l'échantillon n° 4.

Comme on l'explique dans la référence [1], la mesure du dichroïsme circulaire paramagnétique de l'échantillon permet de calculer la différence $(k_{1/2}^{\sigma+} - k_{-1/2}^{\sigma+})$, où $k_{1/2}^{\sigma+}$ et $k_{-1/2}^{\sigma+}$ sont les coefficients d'absorption optique, en lumière circulairement polarisée $\sigma^+$, respectivement pour les centres qui se trouvent dans les sous-niveaux $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ du fondamental. Nous étudions $(k_{1/2}^{\sigma+} - k_{-1/2}^{\sigma+})$ en fonction de la fréquence lumineuse $\nu$. Cette différence varie approximativement comme la dérivée de la courbe d'absorption optique $k_{(\nu)}$. Dans le tableau I, nous avons indiqué les valeurs maximales et minimales de $(k_{1/2}^{\sigma+} - k_{-1/2}^{\sigma+})$ pour chaque échantillon.

On déduit de ces expériences que les sous-niveaux $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ ont la même courbe d'absorption pour la lumière $\sigma^+$, mais avec un dépla-

cement d'une quantité $\delta$ donnée par $\delta = (k^{\sigma+}_{1/2} - k^{\sigma-}_{1/2})/(dk/d\nu)$. La structure de l'état excité est de l'ordre de grandeur de $\delta$. Si l'on suppose que les probabilités de transitions pour la bande F sont les mêmes que pour les raies $D_1$ et $D_2$ d'un alcalin, la structure de l'état excité vaut exactement $\Delta = 3/2\ \delta$. Les valeurs observées de $\Delta$ sont portées sur la dernière ligne du tableau I. Les marges d'erreurs indiquées viennent principalement d'incertitudes sur la détermination expérimentale de la courbe $dk/d\nu$. Il semble possible d'améliorer la précision par un facteur 2 ou 3.

Pour KCl, nous trouvons un $\Delta$ plus de trois fois supérieur à celui de Lüty et Mort [3]. Nous croyons notre résultat plus sûr, car il est obtenu plus directement : nous comparons le dichroïsme circulaire observé avec la dérivée de la courbe d'absorption optique *observée*, tandis que Lüty et Mort comparent la rotation Faraday avec la dérivée d'une courbe de dispersion *calculée* théoriquement par Dexter [5].

Comme celle de Lüty et Mort [3], notre technique permet d'étudier l'effet diamagnétique, c'est-à-dire de mesurer les facteurs de Landé de l'état excité du centre F. Nos résultats préliminaires sont en désaccord avec les leurs : nous trouvons, pour KCl, un rapport de l'effet diamagnétique à l'effet paramagnétique plus petit. Les résultats de la présente Note portent uniquement sur l'effet paramagnétique, c'est-à-dire que les faibles corrections nécessaires ont été faites pour tenir compte de la contribution diamagnétique aux effets totaux observés.

Sur la figure 1, nous avons porté, en coordonnées logarithmiques, les résultats présentés ici et celui de la référence [1] en fonction de la constante du réseau cristallin. On voit qu'il est impossible de trouver, pour la structure fine de l'état excité, une loi analogue à celle qu'Ivey [6] a établie pour l'énergie de ce même état excité : il est clair que la structure $\Delta$ dépend peu du cation ($\Delta$ sel de Na/$\Delta$ sel de K $\sim 1{,}0$) et beaucoup de l'anion ($\Delta$ bromure/$\Delta$ chlorure $\sim 3{,}6$). Il serait intéressant de voir si ce résultat se trouve confirmé, quand on étend les mesures à d'autres halogénures alcalins (iodures, halogénures de rubidium) : on peut, en effet, penser à l'origine suivante pour $\Delta$ :

Les modèles usuels (hydrogénoïdes) du centre F font prévoir des structures fines *non inversées* et beaucoup plus petites (moins de 1 $cm^{-1}$) que celles que nous observons. Mais, parmi les configurations plus excitées, il en est que nous désignerons par ($M^0$, $X^0$) et par ($F'$, $X^0$), dans lesquelles un ion halogène entourant le centre F perd un électron ($X^- \to X^0$) au profit d'un ion alcalin voisin ($M^+ \to M^0$, bande $\beta$) ou du centre F lui-même (centre F $\to$ centre F'). Or les atomes d'halogène neutres ont des structures fines très grandes et inversées dans leur état fondamental ($Cl^0$ : — 881 $cm^{-1}$; $Br^0$ : — 3 685 $cm^{-1}$). Si donc les configurations ($M^0$, $X^0$) et ($F'$, $X^0$) sont partiellement mélangées, par l'interaction électrostatique entre électrons, à la fonction d'onde décrivant l'état excité du centre F, elles introduiront dans cet état excité une structure fine inversée et rela-

tivement grande, même si le mélange reste faible. Le signe négatif de $\Delta$ aurait ainsi une explication semblable à celle de l'inversion d'un certain nombre de niveaux $^2D$ et $^2F$ des atomes alcalins libres (7). Dans cette hypothèse, on comprend pourquoi la structure fine observée des bromures est plus grande que celle des chlorures : la structure fine de l'atome $Br^0$ est plus grande que celle de $Cl^0$ et, de plus, l'ion $Br^-$ perd plus facilement un électron que l'ion $Cl^-$.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) N. V. Karlov, J. Margerie et Y. Merle d'Aubigné, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 717.
(2) *Voir* note (2) de la référence (1).
(3) F. Lüty et J. Mort, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 45.
(4) C. Z. Van Doorn, *Rev. Sc. Inst.*, 32, 1961, p. 755.
(5) D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 119.
(6) H. Ivey, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 341.
(7) M. Phillips, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 644.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Détermination des vitesses de propagation d'ondes ultrasonores longitudinales dans la glace. Étude de leur variation avec la température.* Note (*) de MM. **André Zarembovitch** et **André Kahane**, présentée par M. Jean Wyart.

La détermination des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans un monocristal de glace a été faite à partir de l'observation optique d'un système d'ondes stationnaires créées dans le cristal par un quartz piézoélectrique. L'étude a été faite de — 2 à — 180°C; on a déterminé, dans cette gamme de températures, les valeurs de $C_{11}$ et $C_{33}$ et relié les résultats obtenus à l'anisotropie de dilatation thermique de la glace.

1. Introduction. — La glace appartient au système hexagonal; dans ce système les propriétés élastiques présentent une symétrie de révolution autour de l'axe sénaire; il existe cinq constantes élastiques indépendantes. Jona et Scherrer [1] ont les premiers obtenu ces cinq constantes, leurs expériences ont été réalisées à la température fixe de — 16°C. Bass, Rossberg et Ziegler [2] ont mesuré les cinq modules élastiques à des températures variant entre — 2 et — 30°C. Nous avons déterminé la vitesse des ondes ultrasonores longitudinales se propageant suivant l'axe sénaire et perpendiculairement à cet axe, depuis — 2 jusqu'à — 180°C; cette étude nous permet de connaître les valeurs de deux des constantes élastiques, $C_{11}$ et $C_{33}$, dans un domaine étendu de température.

2. Principe de la détermination des vitesses de propagation. — On taille un parallélépidède rectangle dans un bloc de glace monocristallin. Ce parallélépipède est posé sur un quartz piezoélectrique; on excite les vibrations longitudinales du quartz à l'aide d'un générateur dont on peut faire varier la fréquence de façon continue. Les ondes élastiques planes engendrées par le quartz forment entre les deux faces du cristal parallèle au quartz un système d'ondes stationnaires. Les résonances de ce système sont décelées en observant la figure de diffraction de la lumière par les ultrasons [3]. Les fréquences de résonance forment une progression arithmétique de raison $N_0$.

$$\boxed{N_0 = \frac{V}{2L},} \qquad (1)$$

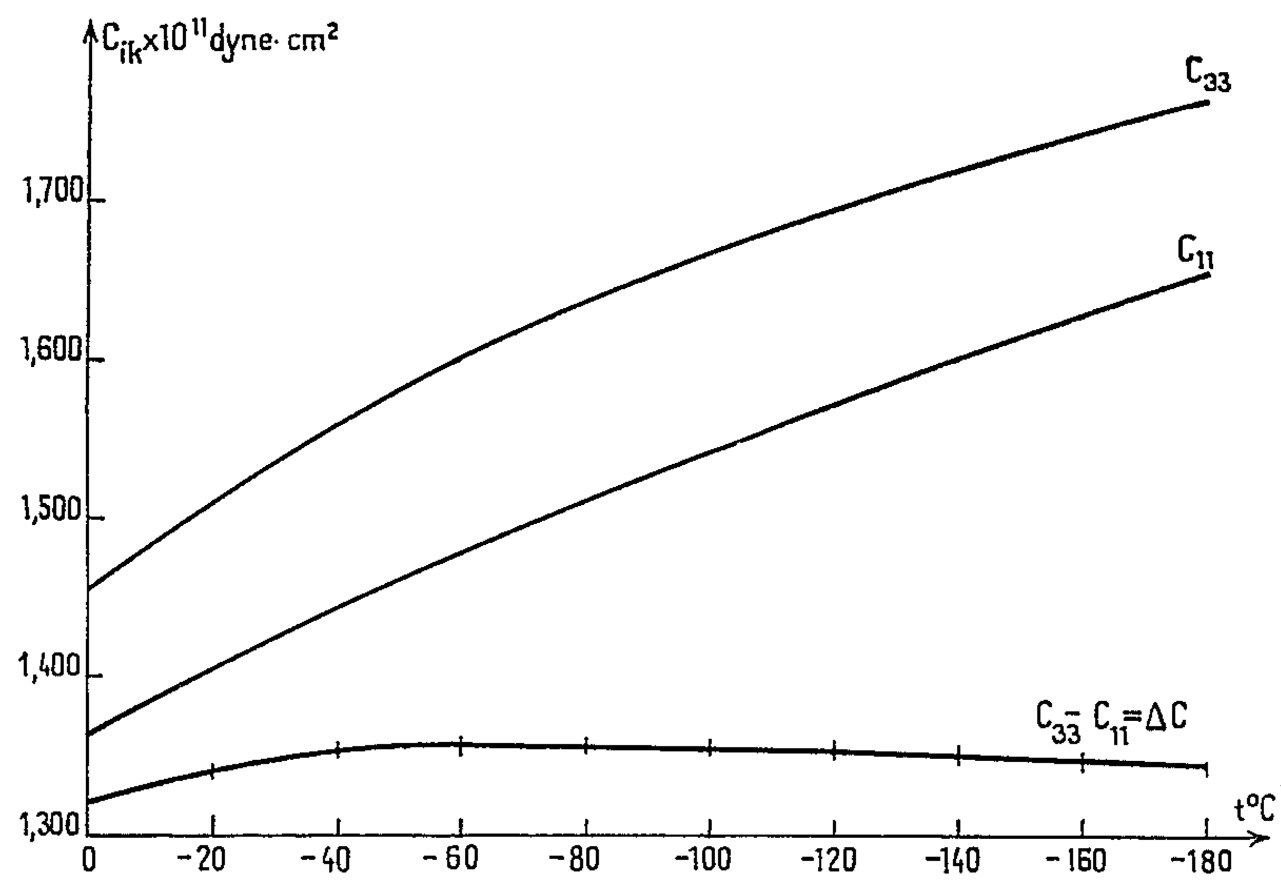
V, vitesse de propagation des ondes élastiques;
L, distance des faces parallèles.

Connaissant $N_0$ et L on déduit V d'après l'équation (1).

Le parallélépidède possède deux faces perpendiculaires à l'axe optique; on le pose successivement sur l'une de ces faces puis sur une face perpendiculaire. On obtient ainsi les vitesses de propagation le long de l'axe optique et dans une direction perpendiculaire.

3. Dispositif expérimental. — Les techniques de la fabrication du monocristal, de la taille et du polissage du parallélépipède de glace. ainsi que le dispositif de refroidissement et de régulation de la température ont été décrits précédemment ([4]).

Le système quartz-cristal est immergé partiellement dans un liquide, afin d'éviter que les faces du cristal destinées à l'observation optique ne se dépolissent. Un film mince de ce liquide permet aux ultrasons d'être transmis du quartz au cristal. Le mélange de 2-méthylpentane (4/5)




et 2-méthylbutane (1/5) convient pour cet usage de 0 à — 180°C. L'ensemble est logé dans une cuve étanche munie de deux fenêtres optiques. Cette cuve est équipée pour recevoir une différence de potentiel haute fréquence de 600 V, qui excite les vibrations du quartz. Un couple thermo-électrique placé au voisinage du cristal permet d'en connaître la température.

4. Résultats. Discussion. — Le cristal est rapporté à un système d'axes orthogonaux $Ox_1$, $x_2$, $x_3$. L'axe $Ox_3$ coïncide avec l'axe optique.

Soient $V_1$ et $V_3$ les vitesses des ondes longitudinales se propageant, perpendiculairement et parallèlement à $Ox_3$.

Les constantes élastiques $C_{11}$ et $C_{33}$ sont données par

$$C_{11} = \rho V_1^2, \tag{2}$$

$$C_{33} = \rho V_3^2, \tag{3}$$

où $\rho$ désigne la masse volumique de la glace.

Nous mesurons $V_1$ et $V_3$ depuis la température de — 2 jusqu'à —180°C, et pour des fréquences ultrasonores variant de 6 à 14 MHz. Les observations sont répétées sur sept monocristaux taillés en forme de cube;

la longueur des arêtes est environ 15 mm. La distance L est mesurée vers — 40°C à l'aide d'un palmer. Les variations de L en fonction de la température et celles de $\rho$ sont calculées en utilisant la valeur des coefficients de dilatation donnée par différents auteurs [(5), (6)].

Pour apprécier l'incertitude des résultats, on tient compte des erreurs sur L, sur $N_0$ et de l'erreur d'orientation des cristaux. $\Delta N_0/N_0$ est inférieur à $2.10^{-4}$. L'erreur d'orientation est inférieure à 2° ce qui entraîne une erreur $\Delta V/V < 5.10^{-4}$. L'erreur principale est due à la mesure L qu'on effectue vers — 40°C dans une enceinte dont la température n'est pas parfaitement uniforme. Cette incertitude sur la température entraîne une incertitude sur la vitesse $\Delta V/V = 3.10^{-3}$. On remarque que cette erreur systématique est indépendante de la température. Elle affecte les courbes représentant les variations de $C_{11}$ et $C_{33}$ en fonction de la température (*fig.* 1) par une translation d'ensemble parallèlement à l'axe des ordonnées.

Tenant compte de ces données, on obtient les résultats suivants :

*à* 0°C :

$$C_{11} = (1,364 \pm 0,009).10^{11}\ \text{dynes/cm}^2,$$
$$C_{33} = (1,452 \pm 0,010).10^{11}\ \text{dynes/cm}^2;$$

*à* — 16°C :

$$C_{11} = (1,394 \pm 0,009).10^{11}\ \text{dynes/cm}^2,$$
$$C_{33} = (1,498 \pm 0,010).10^{11}\ \text{dynes/cm}^2.$$

Ces valeurs sont en excellent accord avec les résultats de Jona et Scherrer;

*à* — 16°C :

$$C_{11} = 1,385 \pm 0,008,$$
$$C_{33} = 1,499 \pm 0,008.$$

Par ailleurs nous avons calculé, d'après Bass, Rossberg et Ziegler (2), le rapport des pentes à l'origine ($t = 0$°C) des courbes représentant les variations de $C_{11}$ et $C_{33}$ en fonction de la température. Ce rapport est de 1,2 d'après ces auteurs et de 1,4 d'après nos mesures. L'accord est satisfaisant, car le calcul des constantes élastiques $C_{ik}$ à partir des modules $S_{jk}$ introduit des erreurs importantes.

5. Interprétation des résultats. — Les atomes d'oxygène sont disposés dans la glace en assemblages tétraédriques. On distingue les liaisons parallèles à l'axe sénaire et les liaisons obliques qui forment des « feuillets » de polygones gauches perpendiculaires à l'axe sénaire. Les tétraèdres ne sont pas tout à fait réguliers, puisque le rapport des paramètres $c/a$ est différent de 1,633. Des mesures précises (7) entre 0 et —180°C

montrent que $c/a$ est toujours inférieur à 1,633; ce rapport décroît à partir de 0°C et passe par un minimum au voisinage de — 60°C. Quand le rapport $c/a$ est inférieur à 1,633, les liaisons parallèles à l'axe sénaire sont légèrement plus courtes que les liaisons entre atomes d'un « feuillet ». On peut donc s'attendre à ce que les forces de cohésion soient plus fortes entre les feuillets, qu'entre atomes d'un même feuillet : on constate en effet à toute température que $C_{33} > C_{11}$.

Par ailleurs, si l'on caractérise l'anisotropie élastique par la différence $\Delta C = C_{33} - C_{11}$, on observe (*fig.* 1) que $\Delta C$ croît depuis sa valeur initiale à 0°C jusqu'à une valeur extrémale au voisinage de — 70°C. Les variations d'anisotropie élastique de la glace en fonction de la température confirment donc qualitativement les résultats connus pour l'anisotropie de dilatation thermique.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) F. Jona et P. Scherrer, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1951, p. 35.
(2) R. Bass, D. Rossberg et G. Ziegler, *Z. Phys.*, 149, 1957, p. 199.
(3) A. Zarembowitch, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(4) A. Kahane, *Thèse*, Paris, n° 4847, 1962.
(5) R. W. Powell, *Adv. Phys.*, 7, 1958, p. 276.
(6) G. Dantl, *Z. Phys.*, 166, 1962, p. 115.
(7) P. G. Owston, *Adv. Phys.*, 7, 1958, p. 179.

(*Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude expérimentale des propriétés optiques de couches minces de gallium dans le proche ultraviolet et le visible.* Note (*) de Mme **Cecylia Wesolowska** et M. **Jacques Richard**, présentée par M. Jean Laval.

On a mesuré les facteurs de réflexion côté vide R, côté support R′ et la transmission T de couches minces de gallium, sous le vide même dans lequel elles ont été obtenues, dans le domaine de longueur d'onde s'étendant de 0,23 à 0,58 μ. On a mis en évidence la présence d'un maximum d'absorption dans le proche ultraviolet lorsque les couches sont préparées avec de faibles vitesses d'évaporation.

*Introduction.* — Dans une Note précédente [1], nous avons donné les résultats de mesures effectuées sur des couches minces de gallium sous vide et à l'air, dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Nous avons montré que les couches minces de gallium devaient présenter une bande d'absorption dans le proche ultraviolet. Nous nous sommes proposés de poursuivre notre étude dans cette dernière région spectrale. L'appareillage utilisé était le même que celui déjà décrit [2], la source lumineuse étant maintenant une lampe spectrale Philips Zn-Cd-Hg et le récepteur un multiplicateur d'électrons R. C. A. 6903.

*Résultats.* — Les résultats qu'on obtient diffèrent beaucoup suivant que les couches ont été préparées avec de faibles ou de fortes vitesses de projection. Les couches préparées avec de faibles vitesses de projection ont un aspect métallique si leur épaisseur est suffisamment grande; celles préparées avec des vitesses supérieures à 10 Å/mn, ont une couleur bleu laiteux et diffusent la lumière. La figure 1 représente les variations, en fonction de la longueur d'onde, du facteur de réflexion côté vide R. Les courbes tracées sur la partie gauche de la figure se rapportent à des couches préparées avec des vitesses de projection de quelques angströms par minute; celles tracées sur la partie droite se rapportent à des couches préparées avec des vitesses supérieures à 10 Å/mn. Les caractéristiques des couches étudiées sont données dans le tableau reproduit sur cette figure. Les épaisseurs $d$ sont exprimées en millimicrons et ont été déterminées par pesée, les vitesses de projection $v$ sont exprimées en angströms par minute. Les figures 2 et 3 représentent respectivement les variations, en fonction de la longueur d'onde, du facteur de réflexion côté support R′ et de la transmission T. Enfin, on a représenté sur la figure 4 les variations de l'absorption $A = 1 - R - T$ pour quelques couches.

*Conclusion.* — On constate que l'allure des courbes dépend de la vitesse de projection. Lorsque celle-ci est faible, R et R′ passent par un maximum et T par un minimum entre 0,23 et 0,58 μ. On trouve un maximum d'absorption dans le proche ultraviolet, ce dernier se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur des couches augmente.

.................................................................................................

En revanche, A diminue régulièrement lorsque la longueur d'onde croît, pour des couches préparées avec des vitesses d'évaporation supérieures à 10 Å/mn. Une étude effectuée au microscope électronique a montré que les couches étaient constituées de grains séparés. Ceci confirme ce qu'a trouvé M^me^ Wesolowska [(3), (4)]. Il est probable, d'autre part, que ces

| n° | 13 | 13' | 13'' | 14 | 14' | 14'' | 15 | 15' | 15'' | 11 | 11' | 11'' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_m$ mμ | 4,5 | 9,5 | 19 | 2,5 | 5 | 11 | 10 | 21 | 42 | 7 | 14 | 28 |
| V Å/mn | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 2 | 2 | 2 | 300 | 300 | 300 | 11 | 11 | 11 |

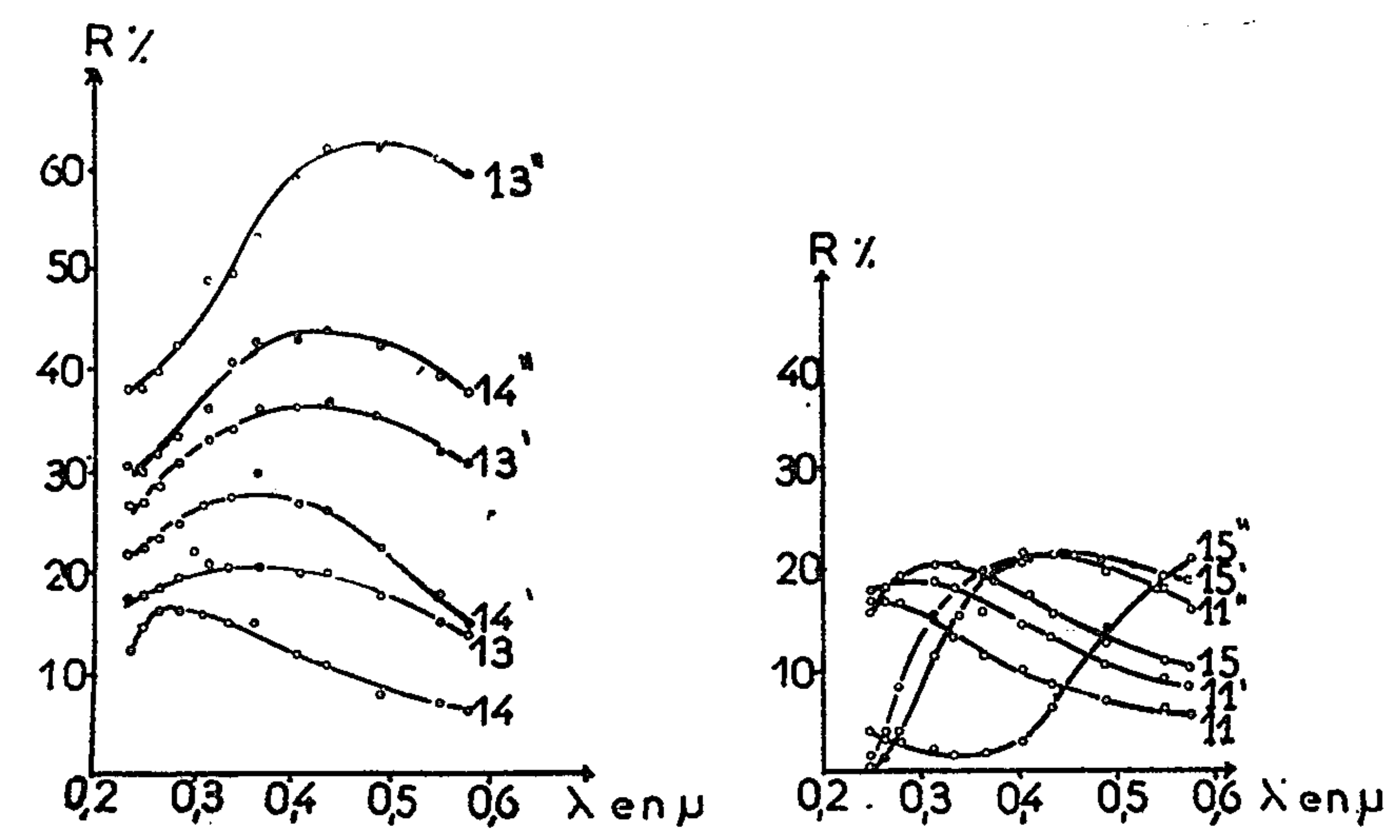



Fig. 1. — Variations avec la longueur d'onde de R.

grains sont des gouttelettes de gallium liquide; on sait, en effet, que ce métal reste très facilement en surfusion. Ces gouttelettes doivent probablement avoir un diamètre de l'ordre de 4 000 Å dans le cas de couches préparées rapidement.

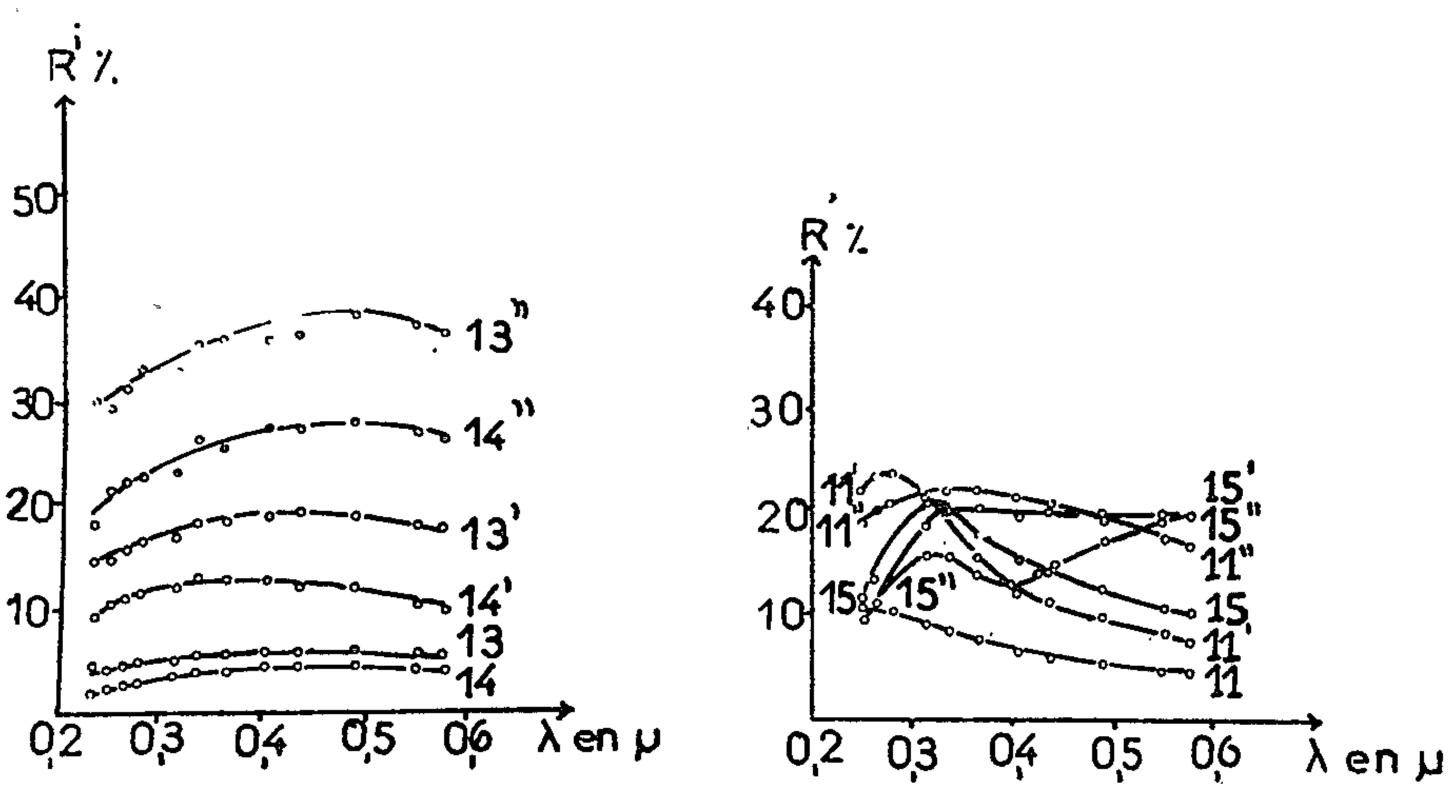



Fig. 2. — Variations avec la longueur d'onde de R'.

On ne retrouve pas l'allure des courbes d'absorption du métal massif. Lorsque ce dernier est liquide ([5]) le produit $2\nu\kappa$ (où $\nu$ est l'indice de réfraction et $\kappa$ l'indice d'extinction) croît avec la longueur d'onde entre 0,4 et 0,9 $\mu$,

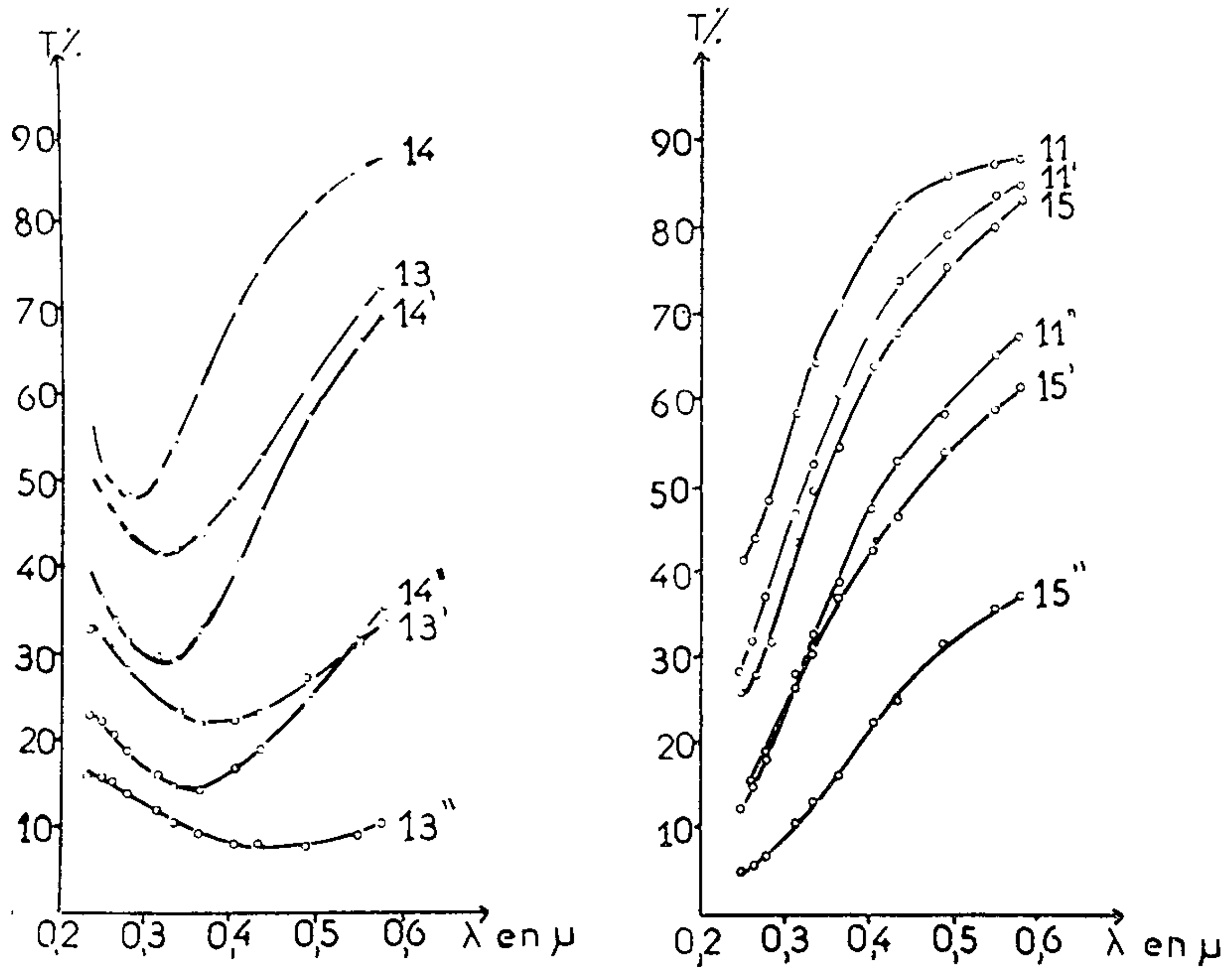



Fig. 3. — Variations avec la longueur d'onde de T.

en accord avec la théorie de Drude, et ne laisse pas prévoir de bande d'absorption dans le proche ultraviolet. L'étude du gallium solide ([6]) a montré l'existence dans le visible, d'une bande dont le maximum se

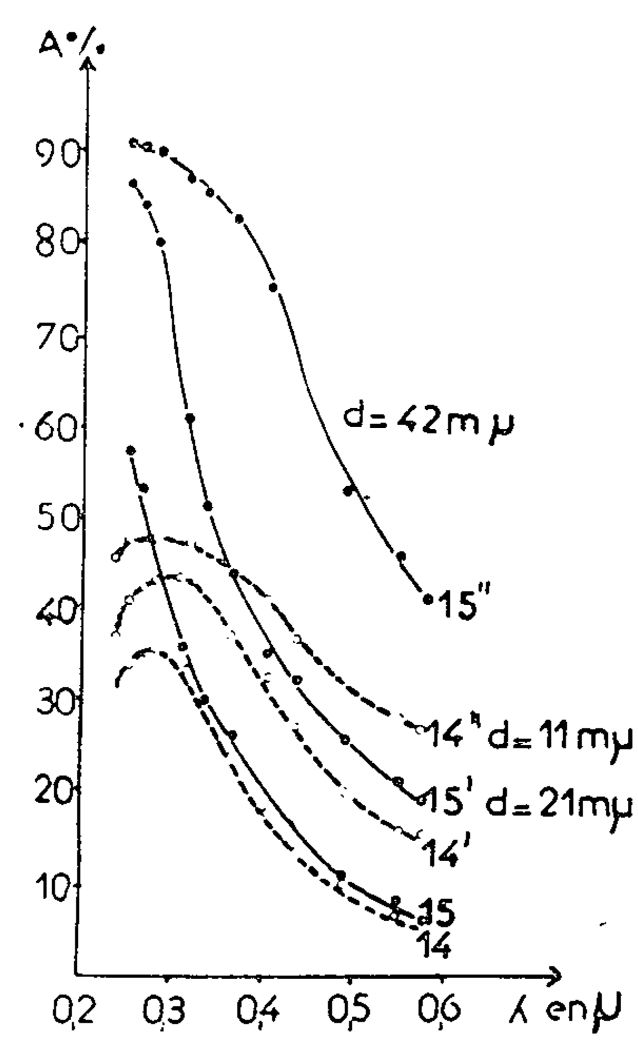



Fig. 4. — Variations avec la longueur d'onde de A.

trouve vers 5 700 Å et, dans le proche infrarouge, d'une bande due sans doute aux électrons de conduction.

On peut se demander si la bande mise en évidence dans le proche ultraviolet pour les couches minces de gallium n'est pas du type anormal, comme nous le suggérions dans notre Note précédente (1).

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) C. WESOLOWSKA et J. RICHARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 147.

(2) J. RICHARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1093.

(3) C. WESOLOWSKA, *Acta Physica Polonica*, 25, n° 3 (sous presse).

(4) C. WESOLOWSKA, E. DOBIERZEWSKA et J. JAKUBOWSKI, *Acta Physica Polonica*, 25, n° 4 (sous presse).

(5) J. G. SCHULZ, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, n° 1, 1957, p. 64.

(6) A. P. LENHAM, *Proc. Phys. Soc.*, 182, 1963, p. 933.

*(Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e.)*

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure des temps de relaxation nucléaires par passage adiabatique non récurrent.* Note (*) de M. **Jean Auvray** et Mme **Henriette Estrade-Szwarckopf**, présentée par M. Louis Néel.

Dans un échantillon dont les noyaux de rapport gyromagnétique $\gamma$ sont soumis simultanément à un champ magnétique continu H et à un champ de radiofréquence d'intensité $H_1$, de fréquence $\omega$ et de direction convenable, il est possible en faisant varier brusquement H de $H_0 - \Delta H$ à $H_0 + \Delta H$, $H_0$ étant la valeur de résonance $H_0 = |\omega/\gamma|$ de retourner complètement le moment nucléaire statique $M_0$ si les conditions, dites conditions de « passage adiabatique », sont réalisées

$$\Delta H \gg H_1$$

et

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1}\left|\frac{dH}{dT}\right| \ll \gamma H_1, \tag{1}$$

$T_2$ est le temps de relaxation spin-spin.

Au moment du retournement on peut observer, par exemple à l'aide des bobines croisées de Bloch, un signal de dispersion proportionnel à $M_0$. Si, au bout d'un intervalle de temps $t$, on fait varier de nouveau H de $H_0 + \Delta H$ à $H_0 - \Delta H$, on observe un signal de dispersion proportionnel à $M_z$ soit

$$M_z = M_0\left[1 - 2\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right],$$

où $T_1$ est le temps de relaxation spin-réseau.

La loi de variation de l'amplitude des signaux de dispersion en fonction de l'intervalle de temps entre deux passages sur la résonance permet d'atteindre $T_1$.

Cette méthode est très utile pour des $T_1$ plus longs que 20 ms; elle a été exploitée par de nombreux expérimentateurs.

Pour provoquer la variation $\Delta H$ du champ magnétique, la plupart des expérimentateurs utilisent un balayage sinusoïdal obtenu par deux bobines parcourues par un courant alternatif de basse fréquence (1). Ces méthodes, que nous qualifierons de classiques, peuvent utiliser un balayage symétrique, si le balayage est centré autour de $H_0$, ou dissymétrique; dans ce second cas les retournements ne sont plus équidistants dans le temps. L'inconvénient est de ne pas opérer à $dH/dt$ constant lorsqu'on fait varier l'intervalle de temps entre deux passages. Pour le balayage symétrique, la vitesse de variation de H autour de $H_0$ est proportionnelle à la fréquence de récurrence; pour le balayage dissymétrique à fréquence fixe, en déplaçant le point moyen la vitesse est divisée par 3 quand le temps entre le premier et le second passage est divisé par 4. Il faut donc prendre

des précautions pour respecter les inégalités (1). D'autre part, on ne peut pas mesurer avec précision $dH/dt$, or ce paramètre est dans certains cas utile.

De plus, si l'échantillon contient des noyaux à temps de relaxation différents, la méthode devient difficilement exploitable.

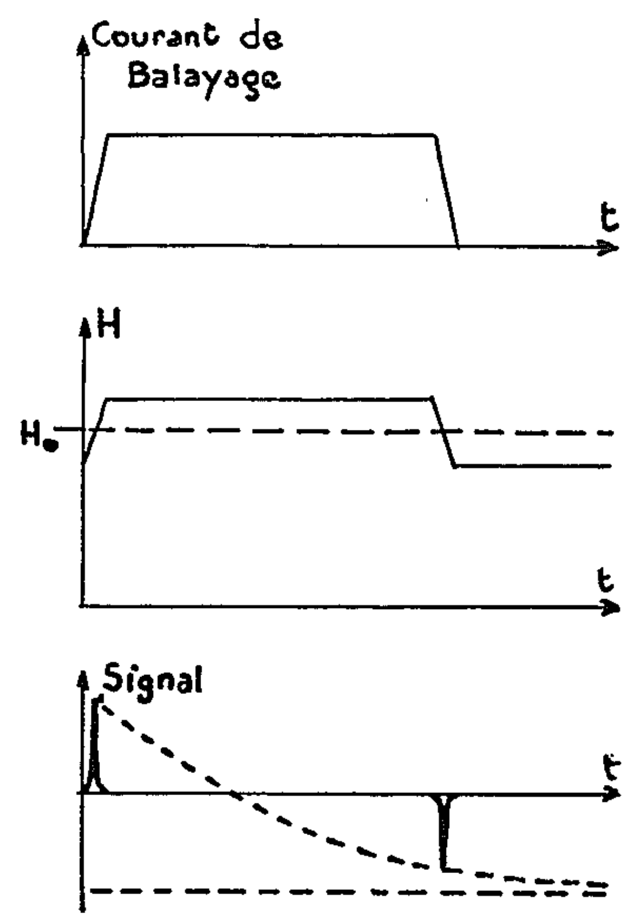



Fig. 1.

Nous avons donc adopté une méthode dans laquelle la variation de H n'est plus récurrente, ce qui nous permet de bénéficier de la simplicité de la formule (2), même dans le cas de deux temps de relaxation

$$M_z(t) = M_1\left(1 - 2e^{-\frac{t}{(T_1)_1}}\right) + M_2\left(1 - 2e^{-\frac{t}{(T_1)_2}}\right), \quad (3)$$

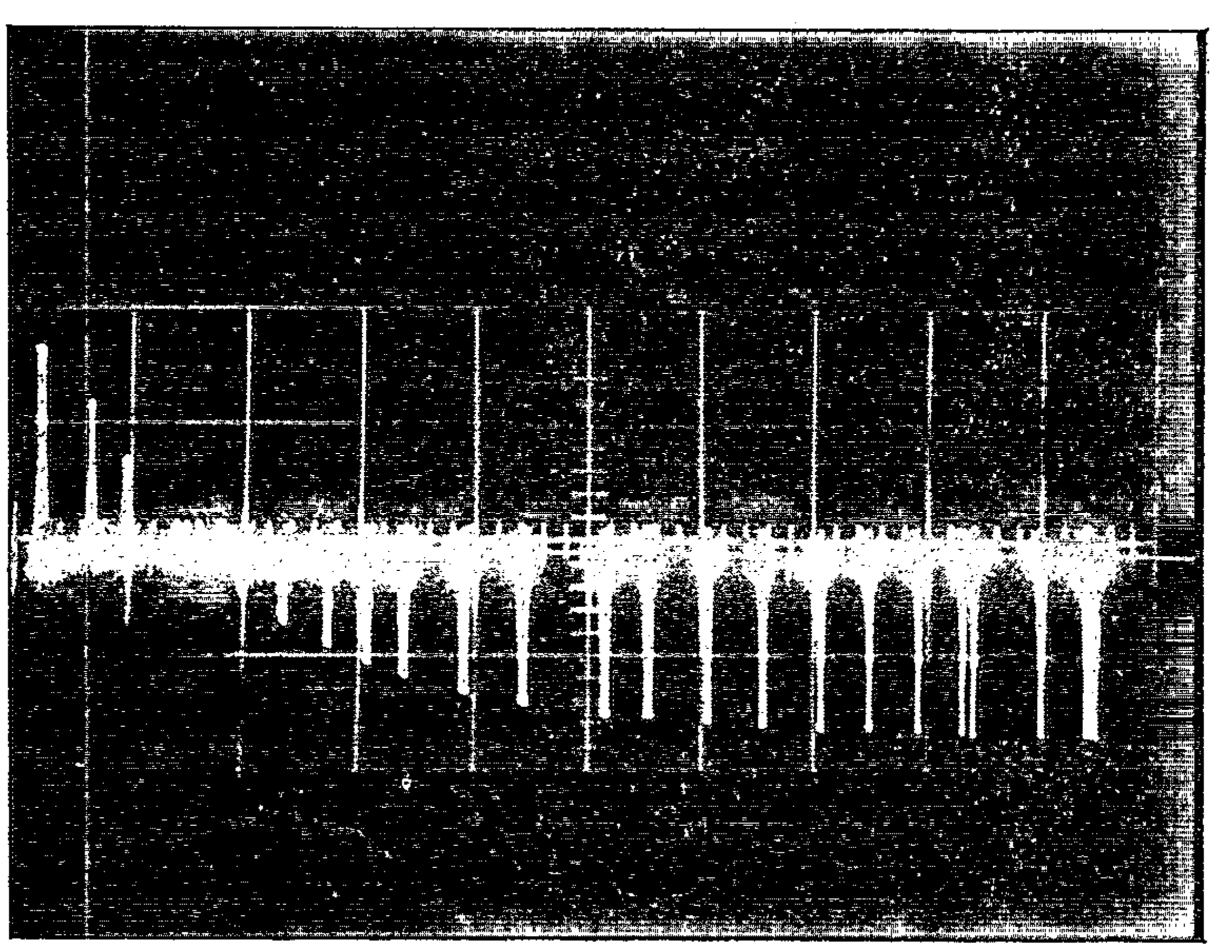


Fig. 2.

$M_1$ et $M_2$ étant les moments statiques relatifs aux deux temps $(T_1)_1$ et $(T_1)_2$.

Deux bobines placées de part et d'autre de l'échantillon sont parcourues par un courant en forme de trapèze (*fig.* 1). Les vitesses de montée et descente, donc de passage sur la raie, sont connues, réglables, et indépendantes de la largeur T du trapèze. Ce dernier démarre en même temps que le balayage d'un oscilloscope cathodique dont l'amplificateur vertical reçoit le signal de dispersion convenablement amplifié et détecté. Ainsi la première raie se place toujours au même endroit sur l'écran. Un dispositif électronique allume le spot juste au moment du deuxième signal; il est ainsi possible de superposer sur le même cliché plusieurs expériences avec des écarts T différents sans voiler le film (*fig.* 2).

Le montage sera décrit par l'un de nous dans un article ultérieur.

Les photographies obtenues donnent directement la courbe 2 qu'il suffit de transcrire en coordonnées logarithmiques pour calculer $T_1$. S'il y a deux temps de relaxation bien distincts $(T_1)_1 \ll (T_1)_2$, la méthode est la même et toujours très commode :

A partir du cliché, on trace la courbe

$$y = \mathrm{Log}\,\frac{M_0 - M_z(t)}{2} = \mathrm{Log}_e\left[M_1\,e^{-\frac{t}{(T_1)_1}} + M_2\,e^{-\frac{t}{(T_1)_2}}\right]$$

pour $t$ grand, $y$ se réduit à

$$y = \mathrm{Log}\,M_2\,e^{-\frac{t}{(T_1)_2}} = -\frac{t}{(T_1)_2} + \mathrm{Cte}.$$

C'est une droite de pente $1/(T_1)_2$ dont le prolongement à l'origine donnera $M_2$.

Au voisinage de l'origine des temps, la courbe est pratiquement une droite de pente

$$y'_{(0)} = \frac{\dfrac{M_1}{(T_1)_1} + \dfrac{M_2}{(T_1)_2}}{M_1 + M_2}.$$

La gamme de mesure pour $T_1$ s'étend de quelques millisecondes à quelques minutes. Ainsi on peut mesurer aussi bien le temps de relaxation des protons du benzène pur (16 s) que celui des protons de l'eau d'une solution ferrique. Le spectre obtenu dans ce dernier cas est montré sur la figure 2.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) G. Chiarotti, G. Cristiani, L. Giulotto et G. Lanzi, *Nuovo Cimento*, 12, 1954, p. 519.

(*Laboratoire de Résonance magnétique, Faculté des Sciences de Paris et École supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Effet de la renormalisation de Nordheim du potentiel des ions en mouvement thermique sur le déplacement de Knight des métaux alcalins à volume constant.* Note (*) de MM. **Maurice Gaudaire** et **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Des mesures récentes du déplacement de Knight effectuées sur les métaux alcalins ont montré que le déplacement à volume constant — c'est-à-dire corrigé des effets de dilatation thermique — dépend de la température. Il a été suggéré [(1), (2), (3)] que la diffusion des électrons de conduction par les phonons affecte la fonction d'onde de ces électrons et devrait donc influer sur le déplacement de Knight. Nous montrons ici qu'un second mécanisme, d'ailleurs lié au premier, influe également sur l'effet Knight à volume constant. En effet, les vibrations thermiques des ions font qu'un électron de conduction voit un potentiel ionique moyen dépendant de ces vibrations, donc dépendant de la température; cette renormalisation de Nordheim du potentiel ionique modifie le mouvement des électrons relativement à celui en l'absence des vibrations. Nous évaluons ici cet effet et montrons qu'en module il donne des valeurs de l'ordre des valeurs expérimentales.

2. Nous considérons un métal alcalin. Soit $v_i(r - r_l)$ le potentiel agissant sur un électron de conduction situé en $r$ et dû à un ion situé en $r_l$. $r_l^0$ désignera la position d'équilibre de cet ion; on posera $d_l = r_l - r_l^0$. $d_l$ étant en général assez petit, on pourra développer $v_i(r - r_l)$ en série de Taylor :

$$v_i(r - r_l) = v_i(r - r_l^0) + d_l . \nabla v_i(r - r_l^0) + \frac{1}{2!}[d_l . \nabla v_i(r - r_l^0)]^{(2)} + \dots \tag{1}$$

Comme $\langle d_l \rangle = 0$, il s'ensuit que l'électron de conduction se meut dans un potentiel moyen :

$$\langle V_i(r) \rangle = \sum_l v_i(r - r_l^0) + \frac{1}{6}\langle d^2 \rangle \sum_l \nabla^2 v_i(r - r_l^0) \equiv V_l^0(r) + \delta V_l(r), \tag{2}$$

(2) est correct jusqu'au deuxième ordre en $d$, inclus. Pour simplifier, on a supposé qu'il y avait isotropie pour les vibrations et l'on a posé $\langle d_l^2 \rangle = \langle d^2 \rangle$, carré moyen du déplacement thermique d'un ion relativement à sa position d'équilibre.

3. Désignons par $\varphi_k$ et $E_k$ les fonctions d'onde et les énergies non perturbées, c'est-à-dire pour le potentiel $V_i^0$. Soient $\psi_k$ les fonctions d'onde perturbées par $\delta V_i$, c'est-à-dire relatives au potentiel total. On a, au deuxième ordre en $d$ :

$$\psi_k = \varphi_k + \sum_{k'}{}' \frac{\langle k' | \delta V_i | k \rangle}{E_k - E_{k'}} \varphi_{k'}, \tag{3}$$

avec

$$(4)\qquad \langle k' | \delta V_i | k \rangle = \frac{N\langle d^2 \rangle}{6} \int_\Omega d\tau \varphi_{k'}^*(r) \,.\, \nabla^2 V_i^0(r) \,.\, \varphi_k(r) \,.\, \delta_{k-k',g},$$

N, nombre d'ions du cristal. L'intégrale porte sur un volume atomique que nous confrondrons ici avec l'intérieur de la sphère de Wigner-Seitz, $g$ est un vecteur du réseau réciproque et $\delta$ le symbole de Kronecker. Soit $V_e(r)$ le potentiel électrostatique total dû à des charges négatives que nous répartissons de façon uniforme dans le cristal, à raison d'une charge par volume atomique. On aura

$$(5)\qquad \int_\Omega d\tau \varphi_{k'}^* \nabla^2 V_i^0 \varphi_k = \int_\Omega d\tau \varphi_{k'}^* \nabla^2 [V_i^0 + V_e] \varphi_k - \int_\Omega d\tau \varphi_{k'}^* \nabla^2 V_e \varphi_k.$$

A l'intérieur d'une sphère donnée $\Omega$, on pourra admettre, en première approximation, que le potentiel est dû principalement aux charges situées dans $\Omega$. On pourra donc admettre que ce potentiel est de symétrie sphérique autour du centre de $\Omega$; on aura alors sur la surface de cette sphère :

$$(6)\qquad \nabla (V_i^0 + V_e) = 0.$$

L'approximation (6) permet d'intégrer par parties le premier terme à droite, dans (5)

$$(7)\qquad \int_\Omega d\tau \varphi_{k'}^* \nabla^2 (V_i^0 + V_e) \varphi_k = - \int_\Omega d\tau \nabla [\varphi_{k'}^*(r) \varphi_k(r)] \nabla [V_i^0(r) + V_e(r)].$$

Pour $k-k' = g \neq 0$, on a $\nabla (\varphi_{k'}^* \varphi_k) = i\,(k-k')\varphi_{k'}^* \varphi_k$. L'intégrale qui résulte de cette substitution dans (7) a été évaluée par Mott et Jones pour $|E_k - E_{k'}| \ll E_F$ ($E_F$, énergie de Fermi). Nous avons étendu ce calcul au cas où $|k-k'| \leq 2k_F$ ($k_F$, vecteur d'onde au niveau de Fermi) et il vient

$$(8)\qquad \int_\Omega d\tau \varphi_{k'}^* \nabla (V_i^0 + V_e) \varphi_k = \frac{i}{N} (k-k') [V_i^0(r_0) + V_e(r_0) - E_0]\, \mathcal{G}(|k'-k| r_0)$$

$r_0$, rayon de la sphère $\Omega$; $E_0$, énergie électronique au bas de la bande de conduction; $\mathcal{G}(x) = 3(\sin x - x\cos x)/x^3$. Il a été démontré par Hunter et Nabarro [4] que $V_i^0(r_0) + V_e(r_0) - E_0 = 0{,}4\,E_F - 0{,}2\,e^2/r_0$. Pour évaluer le second terme à droite, dans (5) nous utilisons l'équation de Poisson

$$(9)\qquad \nabla^2 V_e = -4\pi e^2 \frac{1}{\Omega}.$$

On trouve finalement que le premier terme à droite dans (5) est nettement inférieur au second et que :

$$(10)\qquad \langle k' | \delta V_i | k \rangle \simeq \frac{2\pi}{3} \frac{e^2 \langle d^2 \rangle}{\Omega} \mathcal{G}(|k-k'| r_0) \,.\, \delta_{k-k',g}.$$

Le résultat (10) aurait pu être obtenu directement en écrivant que la charge ionique positive est répartie uniformément dans la sphère de Wigner-Seitz. Il s'ensuit que le second nombre de (10) constitue également une

limite inférieure de $\langle k' \mid \delta V_i \mid k \rangle$. Il s'ensuit aussi qu'en première approximation, l'effet de $\delta V_i$ est de déplacer toutes les énergies électroniques $E_k$ d'une quantité $2\pi e^2 \langle d^2 \rangle / 3\Omega$, indépendante de $k$.

4. L'évaluation de $\langle k' \mid \delta V_i \mid k \rangle$ qui précède n'est pas « self-consistente » : nous avons négligé l'effet en retour de la modification de densité électronique sur $\delta V_i$. Pour pallier cette difficulté, nous avons réévalué (10) en nous inspirant strictement de la méthode utilisée par Bardeen ([5]) pour le calcul « self-consistent » des éléments de matrice qui régissent la résistivité électrique des métaux alcalins. Nous nous contenterons de donner le résultat :

$$(11)\qquad \begin{cases} \langle k' \mid \delta V_i \mid k \rangle_{sc} = \langle k' \mid \delta V_i \mid k \rangle \mathcal{F}(g), \\ [\mathcal{F}(g)]^{-1} = 1 + \dfrac{8\pi e^2}{N\Omega g^2} \sum \dfrac{1}{E_{j+g} - E_j}. \end{cases}$$

La sommation sur $j$ porte sur tous les états électroniques $j$ occupés.

5. Pour évaluer (3), il faut connaître $E_k$ et $\varphi_k$. Pour $E_k$, on admet que $E_k = (\hbar^2 k^2 / 2m^*)$, approximation assez bonne pour Na et K, un peu plus grossière pour les autres métaux alcalins. Pour les $\varphi_k$, nous utilisons les orbitales de Callaway, de la forme

$$(12)\qquad \varphi_k(r) = \frac{u_0(r) + ik\, u_1(r)\, P_1(\cos\theta) + k^2[u_2(r)\, P_2(\cos\theta) + \Phi_0(r)]}{[4\pi(1 + Ak^2)]^{\frac{1}{2}}} e^{ikr}.$$

Soit K le déplacement de Knight, sans vibrations thermiques et $\delta K(T)$ l'effet de ces vibrations; on aura

$$(13)\qquad \frac{\delta K(T)}{K} = \sum_{k'}{}' \langle k' \mid \delta V_i \mid k \rangle_{sc} \overline{\left\{ \frac{\varphi_k(0)\, \varphi^*_{k'}(0) + \varphi^*_k(0)\, \varphi_{k'}(0)}{(E_k - E_{k'})\, |\varphi_k(0)|^2} \right\}},$$

où la moyenne, représentée par une barre, est prise sur la surface de Fermi. Il vient finalement

$$(14)\qquad \frac{\delta K(T)}{K} = -\frac{2}{3} \langle d^2 \rangle \frac{m^* \pi e^2}{\hbar^2 k_F \Omega} \sum_g{}' \frac{\mathcal{G}(gr_0) . \mathcal{F}(g)}{g}$$
$$\times \left\{ \operatorname{Log} \left| \frac{(g + 2k_F)(1 + \alpha(g))}{(g - 2k_F)(1 + \beta(g))} \right| + \frac{4k_F \Phi_0(0)}{u_0(0) + k_F^2 \Phi_0(0)} \frac{1 + Ak_F^2}{2Ak_F} \left[\sqrt{1 + 2\beta(g)} - \sqrt{1 + 2\alpha(g)}\right] \right\},$$
$$2\beta(g) = Ag(g + 2k_F)(1 + Ak_F^2)^{-1} \quad \text{et} \quad 2\alpha(g) = Ag(g - 2k_F)(1 + Ak_F^2)^{-1}.$$

Dans le modèle de Debye, il vient pour $\langle d^2 \rangle$ :

$$(15)\qquad \langle d^2 \rangle = \frac{3\hbar}{4\pi^2 u^3 \rho} \int_0^{\Omega_D} d\omega\, \omega \left[ 1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right],$$

$\Omega_D$, fréquence de Debye; $u$, vitesse du son et $\rho$ densité du métal.

6*a*. On voit sur (15) et (14) que $\delta K(0) \neq 0$; les oscillations thermiques de zéro du réseau contribuent donc au déplacement de Knight.

*b*. Pour des températures T supérieures à $(\hbar\Omega_0/\varkappa)$, $\langle d^2 \rangle \propto T$ et $\delta K(T) \propto T$. Le tableau suivant montre une comparaison entre valeurs expérimentales de $x = (\partial \text{Log } K/\partial T)_v$ et les valeurs théoriques tirées de (14)

| | Na. | K. | Rb. | Cs. |
|---|---|---|---|---|
| $10^4 x$ (expérimental).......... | 0,7 | – | 1,9 | —0,7 |
| $10^4 x$ (théorique)............. | —0,22 | —0,22 | —0,25 | —0,27 |

Pour les raisons déjà soulignées au paragraphe 3, les valeurs théoriques (14) constituent également, en module, des limites inférieures.

*c*. Pour que la comparaison avec l'expérience puisse être valablement faite, il faudrait connaître la contribution à $x$ provenant de la diffusion des électrons par les phonons. Cette contribution a été évaluée par Muto et coll., mais leurs valeurs théoriques dépendent fortement du type d'orbitale choisi pour $\varphi_k$ et sont assez différentes des valeurs expérimentales. Nous avons aussi calculé $\delta K/K$ avec des orbitales $\varphi_k = u(r)\, e^{ikr}$ ce qui revient à faire, dans (14), $A = \Phi_0(0) = 0$; les résultats numériques sont alors très voisins de ceux du tableau.

En conclusion, *l'effet de renormalisation du potentiel ionique sur le déplacement de Knight est, en module, du même ordre que les valeurs expérimentales et doit être pris en considération pour une évaluation théorique complète de* K.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) T. MUTO, S. KOBAYASI, M. WATANABE et H. KOZIMA, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1303.
(2) J. SEIDEN, *Effet des vibrations thermiques des ions sur le déplacement de Knight des métaux alcalins*, 1962.
(3) A. FERT, *Thèse de* 3e *cycle*, Orsay, 1963.
(4) S. C. HUNTER et F. R. N. NABARRO, *Proc. Roy. Soc.*, A 220, 1953, p. 542.
(5) J. BARDEEN, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 688.

(*Institut d'Électronique, Boîte postale* n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre intensité absolue des bandes infrarouges et déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire. Cas des composés acétyléniques; extension à d'autres séries de composés.* Note (*) de M. **Pierre Jouve**, M^lle^ **Michèle Teulier** et M. **Georges Levi**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans une publication antérieure ([2]), nous avions établi, pour les liaisons CH des composés acétyléniques, l'existence d'une corrélation entre intensité *apparente* A′ de la bande d'absorption infrarouge $\nu$ ($\equiv$CH), et déplacement chimique $\delta_\tau$ en résonance magnétique nucléaire du proton de $\equiv$CH. Nous nous proposons ici de montrer : 1° que cette corrélation *existe également pour l'intensité « absolue »* $|A|$ de la bande infrarouge; 2° de montre que *cette corrélation est généralisable à d'autres liaisons* CH dans d'autres séries.

1. *Mesure de l'intensité absolue de la bande infrarouge.* — *a.* Cette question a été étudiée par de nombreux auteurs [(1), (2), (3), (4)]. Compte tenu de ces travaux, nous avons, pour chaque composé, et pour plusieurs concentrations, mesuré l'intensité apparente intégrée :

$$A' = \frac{1}{cl}\int_0^\infty \operatorname{Log}\frac{T_0}{T}\,d\nu^*$$

et extrapolé cette valeur à concentration nulle [$\nu^*$, $T_0$, T, $l$ possèdent la même signification que précédemment ([2])]; $c$, nombre de vibrateurs ($\equiv$CH) par centimètre cube dans $CCl_4$. Les spectres ont été enregistrés par transmission sur un spectromètre Perkin-Elmer 125 à réseau (300 traits/mm, et double faisceau); la largeur spectrale de la fente est de 0,72 $cm^{-1}$. La largeur à mi-hauteur des bandes mesurées variait de 12 à 22 $cm^{-1}$.

*b.* Nous avons porté $\operatorname{Log}(T_0/T)_{max}$ ainsi que $\int_0^\infty \operatorname{Log}(T_0/T)\,d\nu^*$ en fonction de $c$. La *linéarité* de ces relations (soigneusement vérifiée), nous permet d'affirmer que nous nous trouvons dans les conditions de validité de la loi de Beer-Lambert. On notera toutefois que, pour obtenir cette linéarité, nous avons été contraints d'utiliser des cuves de 5 cm d'épaisseur, et des concentrations de $10^{-1}$ mole/l (dans $CCl_4$) pour le fondamental $\nu$($\equiv$CH) et des cuves de 10 cm avec des concentrations de $10^{-2}$ mole/l pour l'harmonique $2\nu$ ($\equiv$CH). Le problème des « ailes » de la bande a été résolu par le fait que, de par sa position particulière (3 310 $cm^{-1}$ environ), $\nu$($\equiv$CH) est dépourvu de toute autre bande parasite, dans $CCl_4$ sous 5 cm d'épaisseur : nous pouvions ainsi déterminer, avec suffisamment de précision, le début et la fin de la bande. Comme dans notre travail antérieur, nous ne séparions pas la bande normale et la bande « chaude ».

*d.* Nous avons porté A′ apparent en fonction de $c$ et vérifié que la relation est linéaire; l'extrapolation à concentration nulle est possible et donne $|A|$ absolu dans $CCl_4$.

*e.* Les concentrations sont obtenues par pesée à $\pm 2.10^{-2}$ mg près; la surface des bandes se mesure à $\pm 2.10^{-3}$ près; les transmissions sont connues à $\pm 0,5$ %. Nous pouvons alors admettre que $|A|$ absolu se détermine à $\pm 2,5$ % près.

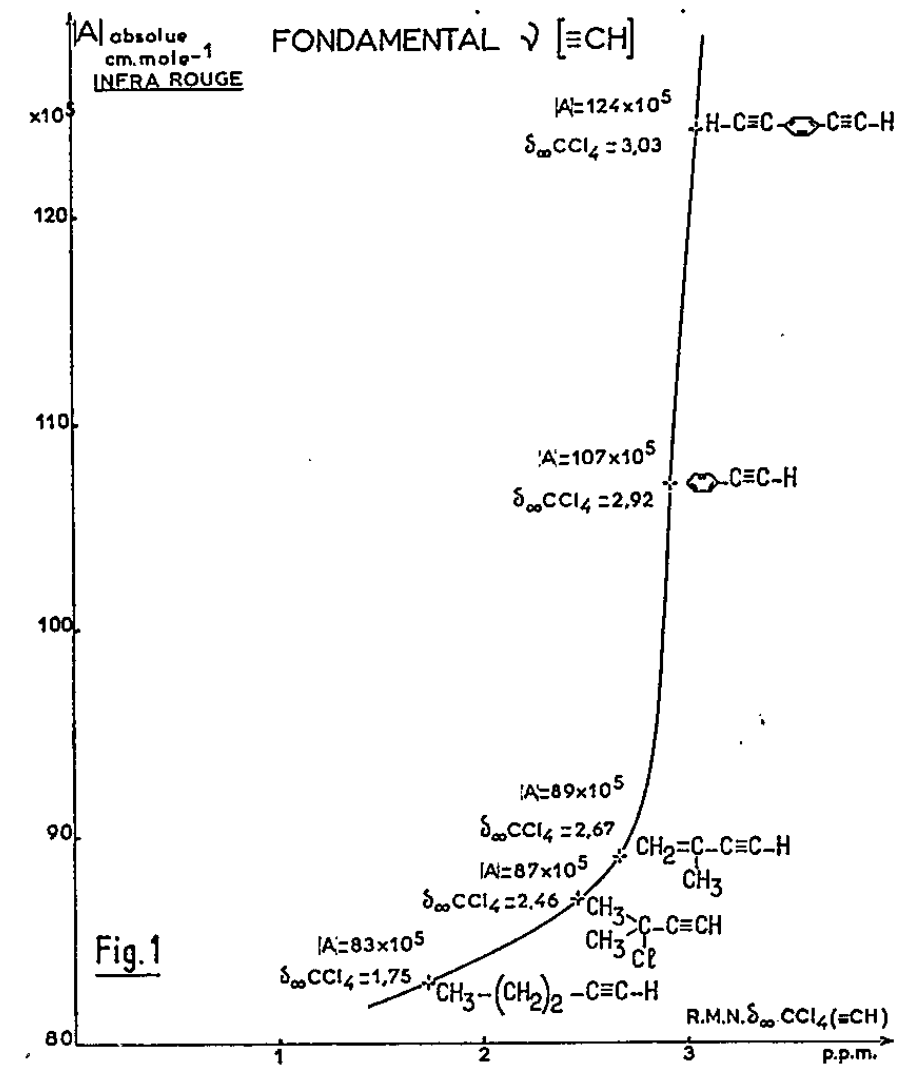



Fig. 1

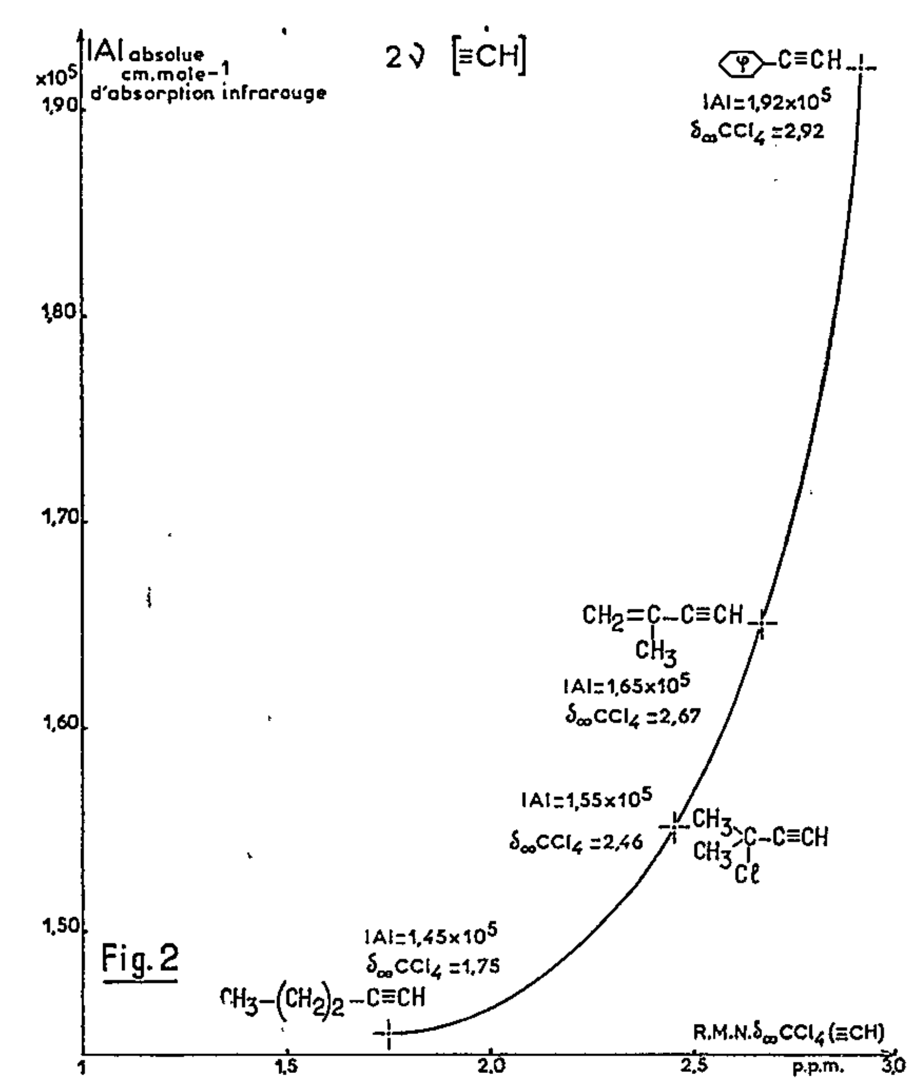
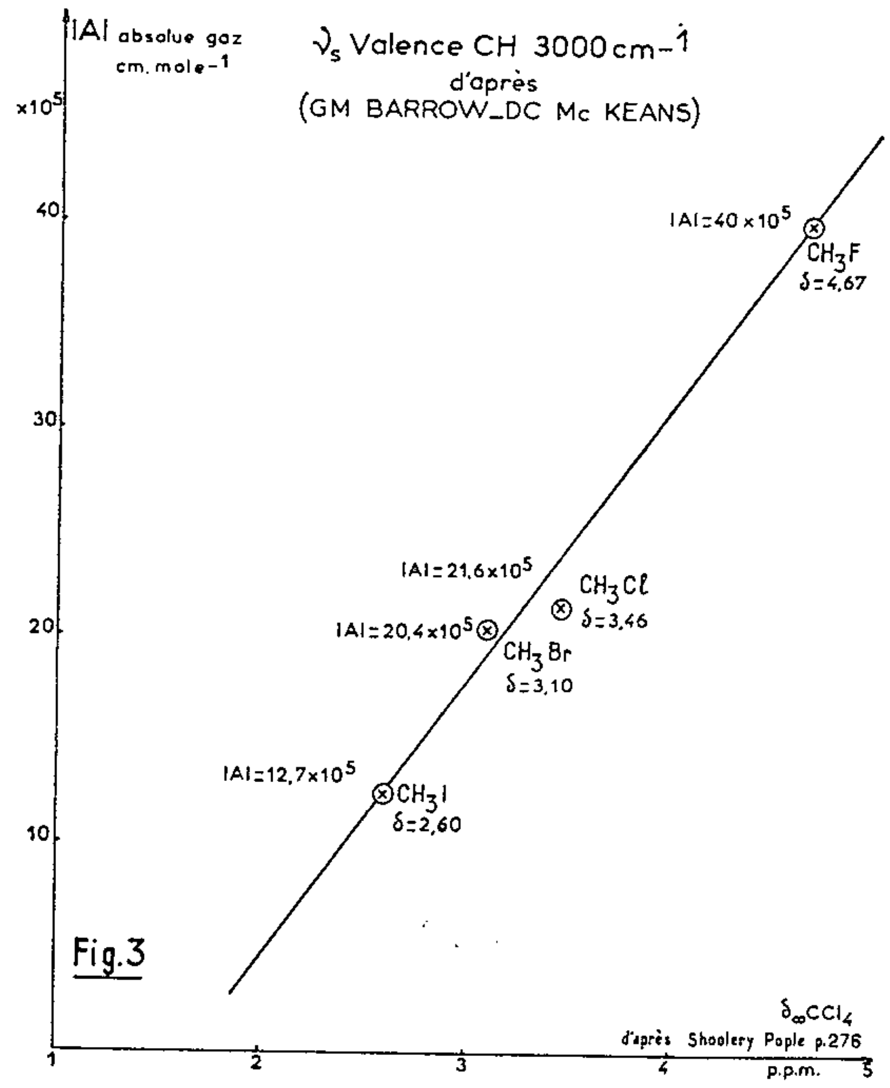
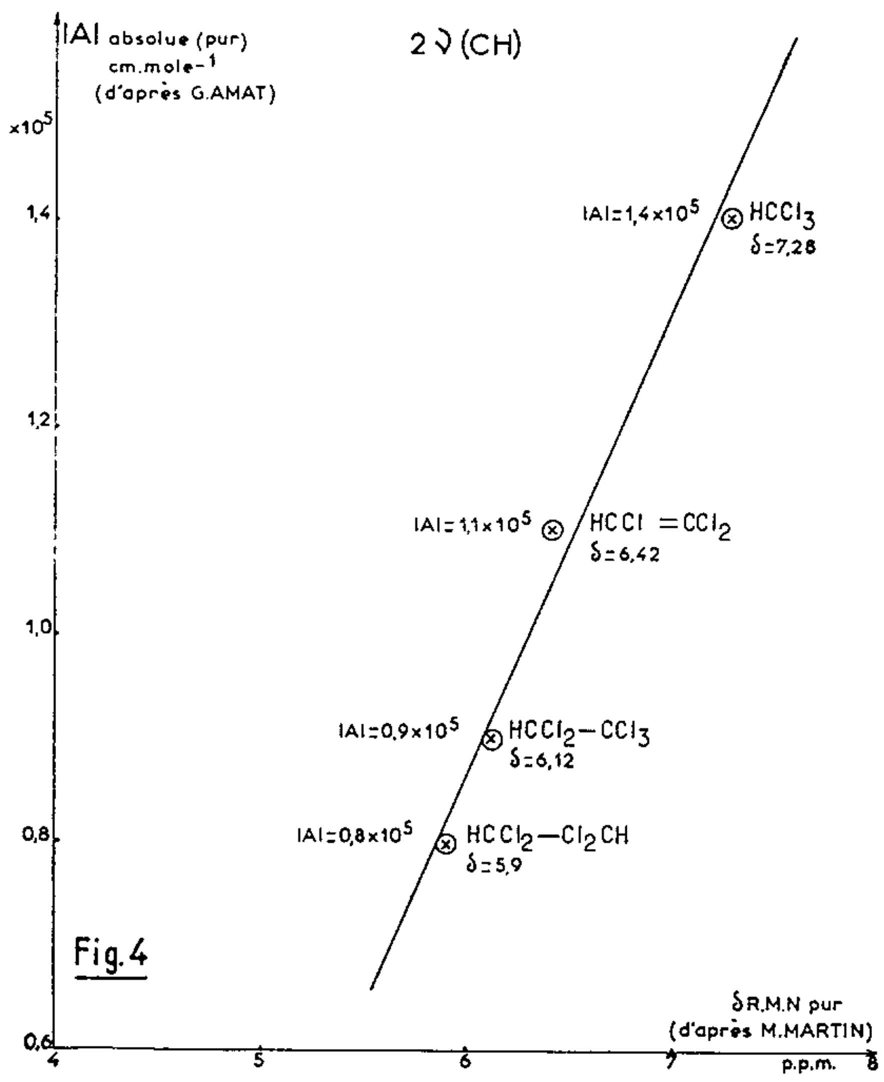



Fig. 2

2. *Mesure du déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire.* — Le déplacement chimique $\delta_{\infty CCl_4}$ du proton de $\equiv$CH a été mesuré à 60 MHz (Varian A 60) par rapport au tétraméthylsilane interne, dans $CCl_4$ (de sorte que la dilution n'influence plus la position de ce proton).

3. *Relation entre intensité absolue* $|A|$ *et* $\delta_{\infty CCl_4}$ *pour les composés acétyléniques.* — Il importait de savoir si l'allure de la courbe, que nous avions donnée précédemment ([3]), reliant intensité relative A′ et $\delta_\infty$ restait valable pour l'intensité absolue $|A|$. C'est ce que confirment les figures 1




et 2, qui donnent les courbes $|A| = f(\delta_\infty)$ dans $CCl_4$, d'une part pour la fréquence fondamentale $\nu$ (≡CH), d'autre part pour l'harmonique $2\nu$ (≡CH). On en déduit que $|A|_\nu = f(\delta_\infty)$ et $|A|_{2\nu} = f(\delta_\infty)$ ont même allure.

4. *Extension à d'autres séries de composés organiques.* — La relation $|A| = f(\delta_\infty)$ étant établie, pour les composés acétyléniques, nous nous sommes demandé, si l'on pouvait *l'étendre à d'autres séries.* Les figures 3 et 4 semblent répondre affirmativement à cette question.

Sur la figure 4, pour divers dérivés halogénés purs, renfermant *la liaison* CH, *nous avons relié les données de* $|A|$ *pour* $2\nu$ (CH), *en infrarouge, de G. Amat* (1) *et celles de* $\delta$ *en R. M. N. de Mme M. Martin* (5).

Sur la figure 3, nous avons pu relier, *pour la série* $CH_3X$ les mesures infrarouges de Barrow et Mc Keans (2) pour $\nu_s(CH_3)$ (symétrique) et les mesures de Shoolery (7).

Dans ces deux cas, la relation entre $|A|$ et $\delta_\infty$ est *sensiblement linéaire.*

5. *Conclusion.* — Ces résultats confirment donc l'existence d'une relation entre déplacement chimique R. M. N. et intensité absolue des fréquences infrarouges de vibration (de valence) correspondantes. Or, en R. M. N., Pople (6) fait intervenir dans sa théorie du déplacement chimique la densité électronique $\rho(r)$ autour du proton; d'autre part, l'intensité absolue infrarouge $|A|$ se relie (4) par $|A| = N\pi/3c\,(\partial\mu/\partial Q)^2$ aux variations du moment dipolaire de la liaison CH. Donc $\delta$ *et* $|A|$ *sont tous deux liés à la densité électronique au voisinage de la liaison* CH.

Toutefois, pour que les relations $|A| = f(\delta_\infty)$ puissent être reliées entre elles, quand on change de série, il faut faire intervenir deux phénomènes propres à chaque technique : 1° en infrarouge, introduire le couplage entre vibrateurs, et envisager, dans le cas de $\equiv$CH, la somme

$$\frac{|A|_{\equiv CH}}{\nu^2_{\equiv CH}} + \frac{|A|_{C\equiv C}}{\nu^2_{C\equiv C}};$$

2° en R. M. N., il faut tenir compte de l'anisotropie magnétique et du décalage dû justement à l'anisotropie magnétique de la triple liaison.

Nous étendons nos résultats au cas des gaz; on en trouvera le détail dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) G. AMAT, *Thèse*, Paris, 1951.
(2) G. M. BARROW et D. C. MC KEANS, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 213, 1952, p. 27.
(3) P. JOUVE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5120.
(4) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, 26, Springer Verlag, Berlin, 1958.
(5) M. MARTIN, *Thèse*, Paris, 1961.
(6) J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 239, 1957, p. 550.
(7) J. N. SHOOLERY et B. P. DAILEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3977.
(8) J. VINCENT, *Thèse*, Paris, 1954.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les constantes diélectriques des mélanges eau-éthanol.*

Note (*) de Mme **Marie-Louise Le Huérou** et M. **Claude-Roger Guérillot**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le cadre d'une étude systématique des propriétés physicochimiques des mélanges eau-éthanol, nous avons déterminé les constantes diélectriques correspondant à différents taux hydroalcooliques aux trois températures les plus fréquemment utilisées dans nos études de cinétique chimiques.

Nos mesures ont été effectuées à l'aide d'un dipolmètre W. T. W.D. M. 01 équipé d'une cellule thermostatée M. F. L. 3. Cet appareillage permet un contrôle de la température avec une précision de l'ordre de $\pm$ 0°,05.

Nous avons adopté une méthode d'interpolation comportant l'usage de deux liquides de référence, l'eau et le nitrobenzène. En ce qui concerne l'eau, nous avons adopté les valeurs indiquées par Wyman et Ingalls ([1]) et admises par Maryott et Smith ([2]). Pour le nitrobenzène, nous avons utilisé les valeurs indiquées par ces derniers auteurs.

Nos résultats sont entachés d'une erreur relative de l'ordre de 0,5 %, provenant pour une part, 0,1 %, du montage expérimental et de la méthode de calcul, et d'autre part des erreurs provenant des liquides de référence, dont la constante diélectrique n'est connue qu'à 0,2 % près.

Nous avons employé pour nos mesures de l'eau permutée puis bidistillée sur quartz et de l'alcool absolu bidistillé dans une colonne à remplissage statique.

Le tableau ci-dessous réunit les valeurs expérimentales de la constante diélectrique statique des mélanges eau-éthanol en fonction de la fraction molaire d'éthanol $a$, taux hydroalcoolique en volume à 20°C $t$ % et de la température T.

| | | T. | | |
|---|---|---|---|---|
| $t$ %. | $a$. | 298°K. | 308°C. | 318°K. |
| 0 | 0,000 | 78,54 | 75,04 | 71,70 |
| 20 | 0,070 | 69,34 | 66,00 | 61,63 |
| 40 | 0,163 | 59,55 | 56,61 | 52,37 |
| 42 | 0,175 | 58,22 | 55,33 | 51,06 |
| 45 | 0,192 | 56,53 | 53,75 | 49,91 |
| 48 | 0,211 | 54,85 | 52,16 | 48,66 |
| 50 | 0,224 | 53,83 | 50,70 | 47,51 |
| 60 | 0,298 | 47,83 | 44,76 | 41,53 |
| 70 | 0,393 | 41,96 | 39,41 | 36,39 |
| 85 | 0,598 | 33,11 | 31,24 | 28,09 |
| 90 | 0,700 | 30,52 | 28,45 | 25,33 |
| 95 | 0,826 | 28,05 | 25,63 | 22,14 |
| 100 | 1,000 | 24,44 | 22,26 | 18,73 |

En ce qui concerne l'éthanol, Wyman [3] indique

$$(\varepsilon_s)_{298} = 24{,}3 \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial T}\right)_{298} = -0{,}151,$$

en bon accord avec nos résultats.

Cependant, les valeurs indiquées par Harned et Owen [4] à partir des résultats de Akerlof [5], pour les constantes diélectriques des mélanges eau-éthanol diffèrent légèrement des nôtres. Nos valeurs sont un peu supérieures, l'écart restant toutefois inférieur à l'unité.

En présence d'un champ électrique E, l'entropie d'un diélectrique de constante statique $\varepsilon_s$ est représentée par la relation [6]

$$S = S^0_{(T)} + \frac{E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial}{\partial T}\varepsilon_s\right)_{(T)}$$

et l'énergie libre par

$$F = F^0_{(T)} + \frac{E^2}{8\pi}\varepsilon_s.$$

Il nous a paru intéressant d'étudier les fonctions d'excès

$$S^E_{(a)} = S_{(a)} - [(1-a)\, S_{(0,00)} + a\, S_{(1,00)}]$$

et

$$F^E_{(a)} = F_{(a)} - [(1-a)\, F_{(0,00)} + a F_{(1,00)}]$$

en fonction de la fraction molaire $a$ de l'éthanol.

Le tableau ci-dessous réunit les résultats obtenus pour la température de 298°K.

| $a$. | $F^E_{(a)}$. | $S_{(a)} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\varepsilon_s\right)_{(a)}$, | $S^E_{(a)}$. |
|---|---|---|---|
| 0,000 | 0,000 | $-0{,}358 \pm 0{,}030$ | 0,000 |
| 0,070 | − 5,41 | $-0{,}283 \pm 0{,}026$ | $-0{,}06 \pm 0{,}05$ |
| 0,163 | −10,17 | $-0{,}229 \pm 0{,}023$ | $-0{,}10 \pm 0{,}05$ |
| 0,175 | −10,85 | $-0{,}220 \pm 0{,}022$ | $-0{,}10 \pm 0{,}05$ |
| 0,195 | −11,62 | $-0{,}225 \pm 0{,}021$ | $-0{,}09 \pm 0{,}05$ |
| 0,211 | −12,27 | $-0{,}229 \pm 0{,}021$ | $-0{,}09 \pm 0{,}05$ |
| 0,224 | −12,59 | $-0{,}310 \pm 0{,}020$ | $-0{,}00 \pm 0{,}05$ |
| 0,298 | −14,59 | $-0{,}299 \pm 0{,}018$ | $+0{,}00 \pm 0{,}04$ |
| 0,393 | −15,32 | $-0{,}232 \pm 0{,}016$ | $-0{,}05 \pm 0{,}04$ |
| 0,598 | −13,08 | $-0{,}123 \pm 0{,}012$ | $-0{,}11 \pm 0{,}04$ |
| 0,700 | −10,15 | $-0{,}155 \pm 0{,}011$ | $-0{,}06 \pm 0{,}03$ |
| 0,826 | − 5,80 | $-0{,}189 \pm 0{,}010$ | $+0{,}00 \pm 0{,}03$ |
| 1,000 | 0,00 | $-0{,}151 \pm 0{,}009$ | 0,00 |

Toutes ces valeurs sont définies au coefficient multiplicatif $E^2/8\pi$ près.

L'examen de ces résultats nous indique :

— qu'il ne semble pas exister de composé défini entre l'éthanol et l'eau, comme le montre la forme régulière de $F^E_{(a)}$;

— que l'application d'un champ électrique externe diminue l'entropie du mélange étudié, comme l'indique le signe de $S'_{(a)}$, ce qui peut s'interpréter en admettant que ce champ oriente préférentiellement les molécules ou les différents agrégats qu'elles peuvent former;

— que, toutefois, en raison de la forme de $S^E_{(a)}$, qui présente deux minimums, la nature et la composition statistique de ces agrégats doit varier en fonction de la fraction molaire en éthanol, en définissant deux régions approximativement délimitées par la valeur $a = 0,25$.

Nous pensons qu'une modification de la structure locale des mélanges eau-éthanol pourrait rendre compte de ces phénomènes qui doivent être rapprochés d'une observation analogue effectuée lors d'une étude de cinétique chimique (7). Des travaux, faisant notamment appel à la diffraction des rayons X, sont actuellement poursuivis au laboratoire et semblent confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. WYMAN Jr et E. N. INGALLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1182.

(2) A. A. MARYOTT et E. R. SMITH, *Table of dielectric constants of pure liquids*, Nat. Bureau of Standards, Circular n° 514, 1951.

(3) J. WYMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3292.

(4) H. S. HARNED et B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic solutions*, Reinhold Pub. Co., New-York, 1958, p. 161.

(5) G. AKERLOF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125.

(6) H. FROLICH, *Theory of Dielectrics*, Oxford, Clarendon, 1958, p. 12.

(7) M. KERFANTO, A. BOTREL et C. R. GUÉRILLOT, *Comptes rendus*, 258, 1964 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Surfusion de l'étain. Influence de la pureté du métal.* Note (*) de MM. **Émile Rinck** et **Jean-Claude Delabrouille**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par analyse thermique d'échantillons d'étain de quelques grammes a mis en évidence l'influence de la haute pureté du métal sur sa tendance à la surfusion. Un dispositif automatique fonctionnant en continu a permis d'effectuer de grandes séries de mesures. Les populations de valeurs obtenues pour chaque condition expérimentale fournissent une surfusion moyenne qui est caractéristique de la pureté.

De nombreux facteurs conditionnent la possibilité de maintenir à l'état surfondu un métal donné : la masse de l'échantillon métallique ([1]), de fines gouttelettes donnant toujours une surfusion plus importante que de grosses masses; la nature du récipient et de l'atmosphère gazeuse ([2]); la présence d'impuretés de seconde phase qui peuvent catalyser la germination ([3]); la surchauffe du métal liquide au-dessus du point de fusion ([4]); les vibrations mécaniques ([5]). Cette étude a pour but de montrer l'influence prépondérante de la pureté générale de l'étain sur sa tendance à la surfusion.

La surfusion est un phénomène peu reproductible et les températures de début de cristallisation d'un même échantillon dans des expériences identiques d'analyse thermique, où l'on maintient constants tous les facteurs dont l'influence est connue, sont toujours très dispersées. C'est pourquoi nous avons monté un dispositif automatique de chauffage et de refroidissement, fonctionnant en continu et soumettant l'échantillon étudié à une série de cycles thermiques identiques (jusqu'à plusieurs centaines) se succédant à raison de 1 à 3 c/h. Les mesures de la surfusion ainsi obtenues fournissent, pour chaque condition expérimentale, une valeur moyenne et un écart type, caractéristique de la dispersion des valeurs.

Nous disposions de trois sortes d'étain : pur Prolabo, extra-pur Vulcan et étain de zone fondue du Centre de Recherches Métallurgiques de Vitry, dont les teneurs conventionnelles en impuretés sont respectivement 300, 20 et $1.10^{-6}$. Dans chaque cas, environ 8 g de métal sont fondus sous vide et introduits, à travers un capillaire qui filtre l'oxyde, dans une ampoule de verre pyrex préalablement nettoyée à la potasse permanganique, à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée, puis dégazée sous vide à 300°C. L'ampoule, de forme étudiée pour recevoir la soudure d'un thermocouple plongeant au centre de l'échantillon mais sans contact direct avec l'étain, est alors scellée définitivement sous vide. Le verre pyrex est un matériau qui ne contamine pas l'étain ([6]). Tous nos échantillons, après plusieurs jours et même plusieurs semaines de cycles thermiques répétés, gardent un aspect parfaitement brillant.

L'ampoule contenant l'échantillon est placée dans un four à enroulement de nichrome à faible inertie thermique. La température est repérée par

la soudure d'un thermocouple chromel-alumel dont la f. é. m. est enregistrée sur un potentiomètre enregistreur Philips à trois plages. La soudure froide du thermocouple est maintenue en permanence dans la glace fondante. On lit ainsi le demi-degré et un contrôle permanent du thermocouple est fourni par le palier de fusion de l'étain de l'enregistrement continu (la température de l'échantillon ne remontant pas jusqu'au palier de cristallisation, au moment de la recalescence, dans le cas des grandes surfusions). Le refroidissement et le réchauffage automatiques du four sont provoqués par le franchissement des deux index fixes de l'enregistreur par le chariot mobile. Il suffit alors de déplacer l'index supérieur pour faire varier la surchauffe. On peut couper complètement le courant du four ou laisser un courant résiduel, ce qui permet de faire varier la vitesse de refroidissement.

*Résultats :*

| Échantillon. | Masse (g). | Impuretés (× 10⁻⁶). | Surchauffe (°C). | Vitesse de refroidissement (°C/mn). | Nombre de valeurs. | Surfusions extrêmes (°C). | Surfusion moyenne (°C). | Écart type (°C). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 ....... | 10.9 | 300 | 40 | 5 | 161 | 4-11 | 7.5 | 1,3 |
| 2 ....... | 8,7 | 300 | 3-100 | 0,2-1 | 195 | 3-13 | 6,8 | 1,0 |
| 3 ....... | 7.9 | 300 | 3-4 | 6 | 138 | 3-10 | 7.5 | 1,4 |
| 4 ....... | 9.8 | 260 | 16-93 | 1.5 | 170 | 3-12 | 7.6 | 1.0 |
| 5 ....... | 7.2 | 20 | 13 | 11 | 158 | 20-34 | 26,5 | 3,5 |
| 6 ....... | 4,9 | 20 | 4-60 | 5 | 108 | 2-30 | 23,5 | 6,5 |
| | | | 3 (*) | 5 | 79 | 5-37 | 32.0 | 4.5 |
| 7 ....... | 7.9 | 1 | 18 | 1,6 | 102 | 41-45 | 43.5 | 0.8 |
| | | | | 12 | 181 | 39-46 | 43.5 | 0,9 |
| 8A ..... | 5,7 | 1 | 14 | 15 | 249 | 25-62 | 54.0 | 4.4 |
| 8B ..... | 5,7 | 1 | 14 | 15 | 257 | 23-51 | 49.5 | 2.5 |
| 9A ..... | 8,0 | 1 | 21 | 3 | 110 | 45-52 | 50.0 | 1,0 |
| 9B ..... | 8.0 | 1 | 15-23 | 3 | 111 | 40-54 | 48,5 | 1,3 |

(*) Maintenue 30 mn-1 h.

Les conditions expérimentales et les résultats de nos essais sont rassemblés dans le tableau ci-dessus. Plusieurs échantillons ont été étudiés pour chaque pureté, dans des conditions variées de masse, de surchauffe et de vitesse de refroidissement. Les échantillons 1, 2, 3 et 4 sont de l'étain Prolabo de pureté analytique, les échantillons 5 et 6 sont de l'étain extra-pur Vulcan, enfin les échantillons 7, 8 et 9 sont de l'étain de zone fondue de Vitry. L'examen de ce tableau permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Les deux séries d'essais avec l'échantillon 7 montrent que la vitesse de refroidissement n'a aucune influence sur la surfusion moyenne. Ceci est confirmé par le fait qu'il a été possible, à plusieurs reprises, de maintenir cet échantillon à l'état surfondu à 190°C (surfusion de 42°C) pendant plusieurs heures. Nous avons également maintenu à deux reprises l'échantillon 2 à 229°C (surfusion de 3°C) pendant une nuit. Il existe donc pour

chaque échantillon un domaine limite de métastabilité assez restreint au-dessous duquel la germination est très rapide. Ceci avait déjà été observé par Turnbull [1] sur des dispersions de gouttelettes de mercure surfondues qui ne montraient aucune transformation en 1 h à — 82°C et se solidifiaient complètement en 1 mn à — 85°C.

2° La comparaison des essais 1 et 3 montre que ni la masse de métal, lorsqu'elle ne diffère que de quelques grammes, ni la grandeur de la surchauffe au-dessus du point de fusion dans les limites 4-40°C n'ont d'influence sur la surfusion moyenne. Danilov et Ovsienko [4] ont montré, dans le cas du bismuth et du plomb, que l'influence de la surchauffe est liée à la présence de l'oxyde. Il semble que pour l'étain, en l'absence d'oxyde, cet effet de surchauffe soit négligeable. Cependant le maintien à l'état liquide à 3°C au-dessus du point de fusion pendant 30 mn à 1 h (échantillon 6) augmente légèrement la surfusion moyenne, sans pour autant supprimer les surfusions très faibles (5°C).

3° Pour nous rendre compte de la reproductibilité de ces mesures, nous avons divisé un échantillon en deux fractions identiques. Ainsi les échantillons 8 et 9 furent séparés, à l'intérieur même de l'ampoule scellée sous vide, en deux demi-échantillons A et B. Ces deux fractions furent soumises simultanément à une série de cycles thermiques identiques et leurs surfusions enregistrées sur deux potentiomètres. Malgré le soin apporté à la confection et au nettoyage des ampoules, on constate que les deux demi-échantillons ne se comportent pas de la même façon, notamment dans le cas de l'échantillon 8. La valeur du rapport F des variances (carré de l'écart type) des échantillons A et B est égale à 3,1 pour l'échantillon 8 et à 1,69 pour l'échantillon 9. Comparés aux tables F des traités de statistique, ces chiffres montrent que les écarts entre les expériences A et B sont hautement significatifs (99,9 % pour l'échantillon 8 et 99,0 % pour l'échantillon 9) et indiquent que les différences observées entre les demi-échantillons ne sont pas dues au hasard. Des expériences sont en cours pour tenter d'expliquer cette dissymétrie.

4° Enfin il ressort clairement de l'ensemble des valeurs moyennes de la surfusion que la pureté du métal joue un rôle prépondérant dans sa tendance à surfondre. L'étain de pureté ordinaire donne toujours, quelles que soient les conditions d'essai, une surfusion moyenne voisine de 7°C. L'étain extra-pur donne une surfusion moyenne voisine de 30°C et l'étain de zone fondue présente des surfusions moyennes de l'ordre de 50°C.

Ces résultats permettent d'envisager la mise au point d'une méthode de détermination de la pureté générale du métal, dans les domaines de très haute pureté, par mesure de la surfusion moyenne sur quelques dizaines de cycles thermiques. En comparant les valeurs obtenues à celles fournies par la mesure de résistivité électrique dans l'hélium liquide [7], on pourrait déduire une règle permettant de caractériser la pureté extrême d'un métal par la valeur de sa surfusion.

(*) Séance du 24 février 1964.
(1) D. TURNBULL, *J. Metals, Trans. A.I.M.M.E.*, 188, 1950, p. 1144.
(2) W. MANNCHEN et HAHN, *Z. Elktrochem.*, 62, 1958, p. 926.
(3) M. E. GLICKSMANN et W. J. CHILDS, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 925.
(4) V. I. DANILOV et D. E. OVSIENKO, *J. Eksptl. i Teoret. Fiz.*, 21, 1951, p. 879.
(5) F. E. JESNITZER et J. SCHUBERT, *Neue Hütte*, 6, 1959, p. 359.
(6) R. REICH et F. MONTARIOL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2350.
(7) R. REICH et F. MONTARIOL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1423.

(*Laboratoire de Chimie appliquée
de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les « maximums » de la Polarographie et la force électromotrice de mouvement.* Note (*) de M. **Erwin Heintz**, présentée par M. Georges Champetier.

L'emploi en Polarographie d'une électrode vibrante en platine permet d'obtenir, en mesurant le courant produit par la vibration seule, des « maximums » comme avec une électrode à goutte tombante. Ces deux sortes de maximums sont identiques et s'expliquent par l'hydratation des ions en solution. La vibration de l'électrode engendre une force électromotrice de mouvement.

En Polarographie les augmentations de l'intensité du courant au-delà du courant de diffusion, appelées « maximums » n'apparaissent en général qu'avec les électrodes à gouttes tombantes. Normalement il n'y a pas de maximum avec des électrodes en platine, qu'elles vibrent ou qu'elles soient immobiles. Cependant, en analysant de près le fonctionnement d'une électrode vibrante, on peut se placer dans une condition aboutissant à des maximums.

Supposons une cellule avec une cathode vibrante en fil de platine (longueur : quelques millimètres) et avec une anode en platine à grande surface dans un montage polarométrique avec un potentiel négatif E. Lorsque la cathode ne vibre pas, on enregistre un courant d'intensité $i_0$. En la faisant vibrer, on obtient un courant supplémentaire $i$. Habituellement on mesure $(i + i_0)$ et cette somme, lorsque E varie, ne présente généralement pas de maximum (*fig.* A, B et C, courbes $i + i_0$). Il en est tout autrement en enregistrant le courant $i$ seul, dans ce cas apparaissent des maximums (*fig.*, courbes $i$, maximum M).

Nous allons identifier ces maximums avec les maximums habituels de la polarographie. Ces derniers obéissent aux lois suivantes :

1° Ils se forment par agitation cinétique de l'électrolyte à la surface de la goutte de mercure; ou, si la goutte est immobile, par agitation du liquide (1).

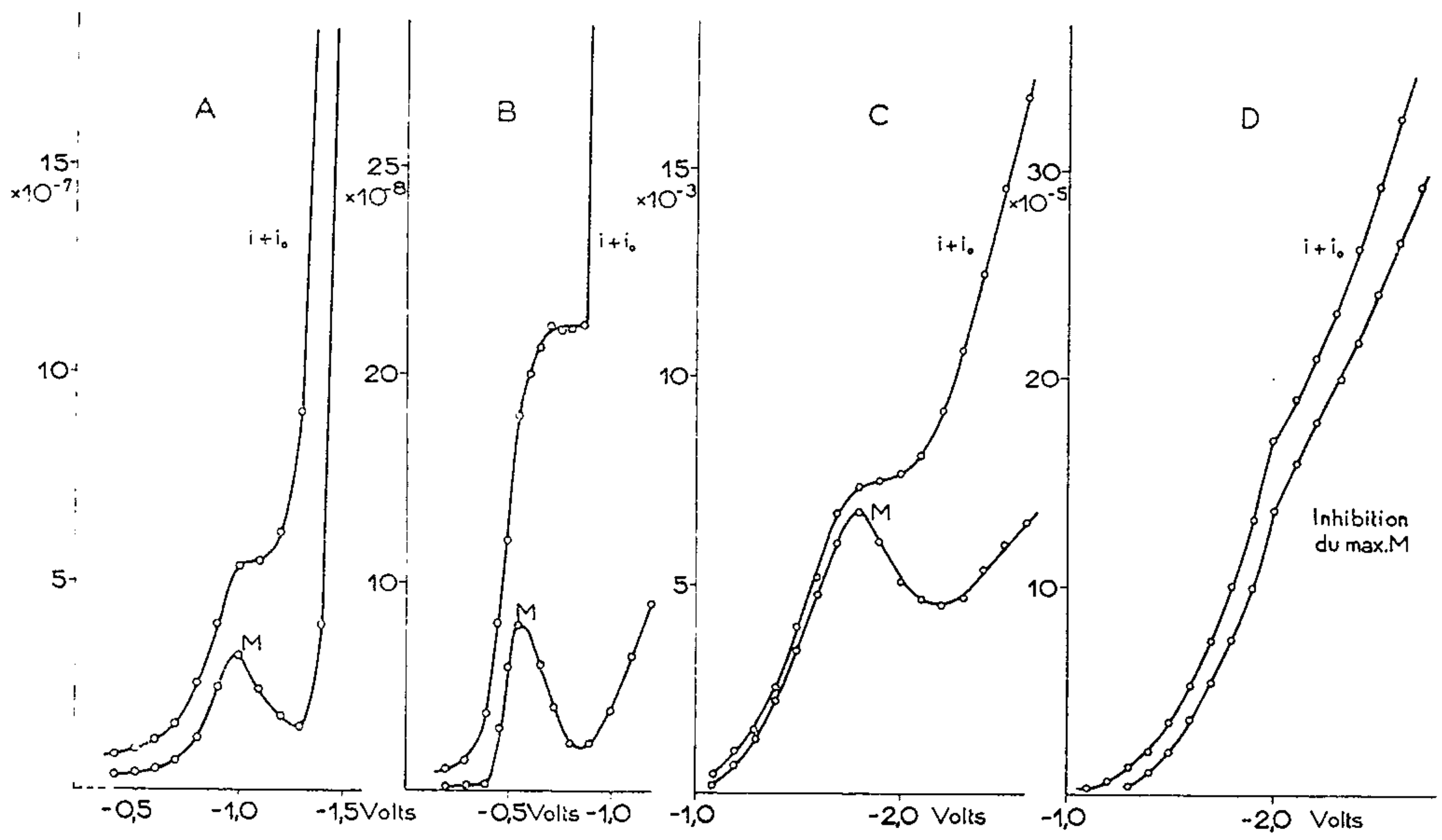
2° Ils peuvent être supprimés par des inhibiteurs.

3° Ils ne se forment en général qu'aux concentrations moyennes de la substance à analyser, leur intensité passant par un maximum. Ils sont absents aux faibles et aux très fortes concentrations.

Or les maximums des courants $i$ présentent exactement ces mêmes caractéristiques : 1° ils sont produits par un mouvement cinétique de l'électrode ou par, ce qui revient au même, le mouvement de l'électrolyte par rapport à l'électrode; 2° les inhibiteurs des maximums classiques inhibent également les maximums $i$ (*fig.*, courbe D); 3° les maximums $i$ comme les maximums habituels, n'apparaissent généralement qu'aux concentrations moyennes, et là leur intensité passe également par un maximum. On peut donc identifier les maximums $i$ avec les maximums habituels.

Le mouvement de l'électrode qui les produit engendre par sa vitesse une force électromotrice de mouvement, cause du courant $i$. Pour les faibles élongations la force électromotrice de mouvement est proportionnelle à cette vitesse.

En fonction de la concentration de la substance à étudier, aux concentrations moyennes, la force électromotrice de mouvement passe, comme le courant $i$, par un maximum. Or à ces mêmes concentrations moyennes, la constante diélectrique des solutions [mesurée par la méthode de l'ellipsoïde de Fürth ([2])] passe par un minimum dû à l'hydratation des ions




Courbes $(i + i_0)$ : Courbes polarographiques.
» $i$ : Courant dû au seul mouvement de l'électrode.
» A : Solution de $3\, SO_4Cd, 8H_2O$, $c = 1/1000$ g/ml dans $H_2O$.
» B : Solution de $SO_4Cu$, $c = 1/2\,000$ dans $H_2O$.
» C : Solution de $SO_4Cu$, $c = 1/2\,000$ dans $H_2O + 1\,‰$ ClH.
» D : Solution de $SO_4Cu$, $c = 1/2\,000$ dans $H_2O + 1\,‰$ ClH $+ 2\,‰$ gélatine.

des solutions. En effet, on sait, surtout depuis les travaux de l'École de E. et G. Darmois, que l'hydratation des ions d'un électrolyte augmente quand la concentration diminue, et quelle est pratiquement nulle aux très fortes concentrations. En conséquence, chaque effet dû à l'hydratation, passe en fonction de la concentration, nécessairement par un maximum ou par un minimum, comme par exemple la constante diélectrique [([3]), ([4])].

Or on constate que les concentrations des minimums de la constante diélectrique coïncident pour toutes nos substances étudiées ($SO_4Cu$, NaCl, KCl, iode, acides animés, nitrobenzène et autres) avec les concentrations des maximums de la force électromotrice de mouvement. Donc, pour une substance donnée, la force électromotrice de mouvement passe par un maximum à la concentration où l'effet de l'hydratation passe par

un maximum. Il semble donc qu'il y a une relation et même une relation de cause à effet entre l'hydratation des ions et les maximums de la polarographie. En effet, l'hydratation des ions explique aisément la formation des maximums. Lorsque les cations hydratés se dirigent vers la cathode et que l'ion y est réduit, il abandonne l'eau qu'il entraînait avec lui. Alors la solution dans la cellule autour de la cathode se trouve diluée par rapport au reste de la solution. Lorsque maintenant on déplace la cathode, elle passe d'un endroit de faible concentration à un endroit où la concentration est plus élevée. Ceci est l'origine des maximums de la force électromotrice de mouvement.

Notons que le mouvement de l'électrode donne lieu de toute façon à une force électromotrice de mouvement par suite du gradient de concentration des ions qui s'établit près de la cathode et que c'est ce potentiel qui est à l'origine du courant $i_0$ ([5]). Mais c'est l'eau d'hydratation abandonnée qui donne lieu à une dilution supplémentaire causant ainsi le maximum de $i$ en fonction de la concentration. Cette explication est valable pour l'électrode à gouttes tombantes. Là l'abandon par l'ion de son eau hydratée cause l'agitation désordonnée de l'électrolyte autour de la goutte que Antweiler ([6]) a mis en évidence par interférométrie.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) J. Heyrovsky, *Actual. scient. et ind.*, 90, 1933, p. 28.
([2]) Fürth, *Z. Phys.*, 44, 1927, p. 256.
([3]) R. Pechhold, *Ann. Phys.*, 83, 1927, p. 427.
([4]) O. Milicka et A. Slama, *Ann. Phys.*, 8, 1935, p. 663.
([5]) St. Procopiu, *J. Chim. Phys.*, 27, 1930, p. 29.
([6]) H. J. Antweiler, *Z. Elektrochem.*, 44, 1938, p. 719.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences, 12, rue de l'Université, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherches sur le benzofuranne. Étude de corrélations entre structures et spectres infrarouges en série benzofurannique* (1). Note (*) de Mme **Andrée Cheutin**, Mlle **Marie-Louise Desvoye** et M. **René Royer**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des corrélations entre structures et spectres infrarouges pour 97 benzofurannes diversement substitués nous ont conduit à proposer quelques règles qui peuvent être utiles pour définir le nombre des positions libres sur l'homocycle de n'importe quel benzofuranne, pour déterminer la présence et la position d'un ou de deux substituants alcoyles sur leur hétérocycle et, enfin, pour situer la position d'un substituant sur l'homocycle des dialcoyl-2.3 benzofurannes.

Le matériel que nous avons accumulé au cours des recherches systématiques que nous consacrons depuis plusieurs années aux dérivés du benzofuranne (2) nous permet maintenant de préciser quelques-unes des règles, d'application générale, qui nous servent habituellement à inférer ou à confirmer les structures de ces dérivés d'après certaines caractéristiques de leurs spectres infrarouges. La première série des corrélations que nous présentons ici a été déduite d'une étude comparative du benzofuranne lui-même (I) et de 97 composés de constitution non équivoque qui ont été préparés dans notre laboratoire et dont certains sont encore inédits. Leurs spectres ont été déterminés dans des conditions que nous avons déjà décrites (3).

1. Les relations bien connues (4) qui permettent de déterminer la séquence des substitutions sur les polyalcoylbenzènes d'après la région de 900 à 700 $cm^{-1}$ de leur spectre sont applicables à l'homocycle de tous les benzofurannes étudiés ici, quelles que soient les substitutions envisagées, mais compte tenu des précisions suivantes :

— L'accolement de l'hétérocycle oxygéné correspond à une disubstitution par deux groupes alcoyles en ortho sur l'homocycle;

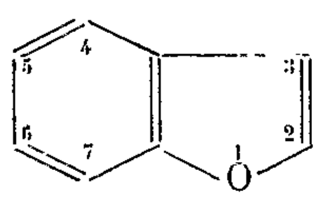
— La présence d'un sommet libre isolé entre deux sommets substitués peut se manifester de 900 jusqu'à 830 $cm^{-1}$; celle de deux sommets consécutifs libres, de 850 jusqu'à 790 $cm^{-1}$.

2. La région de 2 000 à 1600 $cm^{-1}$ ne permet pas toujours de confirmer les conclusions incontestables déduites de l'examen de la région de 900 à 700 $cm^{-1}$. On observe souvent dans celle-là un nombre plus élevé de bandes que pour les dérivés benzéniques correspondants : alors qu'on peut distinguer des cycles benzéniques tétralcoylés en 2.3.4.6, en 2.3.5.6 et en 2.3.5.7, on ne peut le faire pour les benzofurannes disubstitués en 4.6, en 5.6 et en 5.7 sur l'homocycle.

3. Les spectres des *alcoyl ou aralcoylbenzofurannes* II à XLV présentent les caractéristiques suivantes :

— Dans tous les cas, ils ont une bande forte à 1455 ± 5 $cm^{-1}$ et, très fréquemment, deux autres bandes à 1270 ± 10 et 920 ± 10 $cm^{-1}$.

TABLEAU DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS.



(Les sommets non substitués ne sont pas indiqués ci-dessous.)

| Composé | Substituants |
|---|---|
| I | |
| II | $C_2H_5$ (2) |
| III | $CH_3$ (3) |
| IV | di-$CH_3$ (3; 7) |
| V | di-$C_2H_5$ (2; 5) |
| VI | di-$C_2H_5$ (2; 6) |
| VII | di-$C_2H_5$ (2; 7) |
| VIII | di-$CH_3$ (2; 3) |
| IX | tri-$CH_3$ (2; 3; 5) |
| X | di-$CH_3$ (2; 3) $C_2H_5$ (5) |
| XI | di-$CH_3$ (2; 3) $C_3H_7$ iso (5) |
| XII | di-$CH_3$ (2; 3) $C_4H_9$ sec (5) |
| XIII | di-$CH_3$ (2; 3) $C_2H_5$ (6) |
| XIV | di-$CH_3$ (2; 3) $C_3H_7$ iso (6) |
| XV | di-$CH_3$ (2; 3) $C_4H_9$ sec (6) |
| XVI | tri-$CH_3$ (2; 3; 7) |
| XVII | di-$CH_3$ (2; 3) $C_2H_5$ (7) |
| XVIII | di-$CH_3$ (2; 3) $C_3H_7$ iso (7) |
| XIX | di-$CH_3$ (2; 3) $C_4H_9n$ (7) |
| XX | $C_2H_5$ (2) $-(CH_2)_4-$(3, 4) |
| XXI | $C_2H_5$ (2) $-CH=CH-(CH_2)_2-$(3, 4) |
| XXII | di-$CH_3$ (3; 4) $C_3H_7$ iso (7) |
| XXIII | tétra-$CH_3$ (2; 3; 4; 6) |
| XXIV | tétra-$CH_3$ (2; 3; 4; 7) |
| XXV | tétra-$CH_3$ (2; 3; 5; 7) |
| XXVI | tétra-$CH_3$ (2; 3; 6; 7) |
| XXVII | tri-$CH_3$ (2; 3; 4) $C_3H_7$ iso (7) |
| XXVIII | tri-$CH_3$ (2; 3; 5) $C_2H_5$ (6) |
| XXIX | tri-$CH_3$ (2; 3; 6) $C_3H_7$ iso (7) |
| XXX | di-$CH_3$ (2; 3) di-$C_2H_5$ (4; 6) |
| XXXI | di-$CH_3$ (2; 3) di-$C_2H_5$ (5; 6) |
| XXXII | di-$CH_3$ (2; 3) di-$C_2H_5$ (5; 7) |
| XXXIII | di-$CH_3$ (2; 3) $C_2H_5$ (5) $C_3H_7$ iso (7) |
| XXXIV | tétra-$CH_3$ (2; 3; 4; 6) $C_2H_5$ (7) |
| XXXV | tétra-$CH_3$ (2; 3; 4; 7) $C_2H_5$ (5) |
| XXXVI | tétra-$CH_3$ (2; 3; 4; 7) $C_2H_5$ (6) |
| XXXVII | tétra-$CH_3$ (2; 3; 6; 7) $C_2H_5$ (4) |
| XXXVIII | tri-$CH_3$ (2; 3; 6) $C_2H_5$ (4) $C_3H_7$ iso (7) |
| XXXIX | tétra-$CH_3$ (2; 3; 4; 7) $C_4H_9n$ (5) |
| XL | tri-$CH_3$ (2; 3; 4) $C_4H_9n$ (5) $C_3H_7$ iso (7) |
| XLI | tétra-$CH_3$ (2; 3; 4; 7) $C_4H_9n$ (6) |
| XLII | tétra-$CH_3$ (2; 3; 6; 7) $C_2H_5$ (5) |
| XLIII | tri-$CH_3$ (2; 3; 6) $C_2H_5$ (5) $C_3H_7$ iso (7) |
| XLIV | di-$CH_3$ (2; 3) $C_6H_5-CH_2$ (5) |
| XLV | di-$CH_3$ (2; 3) $C_6H_5-CH_2$ (6) |
| XLVI | $C_6H_5$ (3) |
| XLVII | $C_6H_5$ (3) $CH_3$ (5) |
| XLVIII | $C_6H_5$ (2) |
| XLIX | $C_6H_4-OH$ (4′) (2) |
| L | $C_6H_4-OCH_3$ (4′) (2) |
| LI | $C_6H_5$ (2) $C_2H_5$ (5) |
| LII | $C_6H_4-OH$ (4′) (2) $C_2H_5$ (5) |
| LIII | $C_6H_4-OCH_3$ (4′) (2) $C_2H_5$ (5) |
| LIV | OH (4) |
| LV | $CH_3$ (2) OH (4) |
| LVI | $CH_3$ (3) OH (4) |
| LVII | $CH_3$ (2) OH (4) $C_2H_5$ (7) |
| LVIII | di-$CH_3$ (2; 3) OH (4) |
| LIX | $C_2H_5$ (2) $CH_3$ (3) OH (4) |
| LX | di-$CH_3$ (2; 3) OH (5) |
| LXI | di-$CH_3$ (2; 3) OH (6) |
| LXII | di-$CH_3$ (2; 3) OH (7) |
| LXIII | di-$CH_3$ (2; 3) di-OH (4; 6) |
| LXIV | di-$CH_3$ (2; 3) di-OH (4; 7) |
| LXV | di-$CH_3$ (2; 3) di-OH (5; 7) |
| LXVI | $CH_3$ (2) $C_6H_5$ (3) OH (6) |
| LXVII | $CH_3$ (2) $OCH_3$ (4) |
| LXVIII | $CH_3$ (3) $OCH_3$ (4) |
| LXIX | $CH_3$ (2) $OCH_3$ (4) $C_2H_5$ (7) |
| LXX | $CH_3$ (2) $C_2H_5$ (3) $OCH_3$ (4) |
| LXXI | $CH_3$ (2) di-$C_2H_5$ (3; 7) $OCH_3$ (4) |
| LXXII | di-$CH_3$ (2; 3) $OCH_3$ (4) |
| LXXIII | $C_2H_5$ (2) $CH_3$ (3) $OCH_3$ (4) |
| LXXIV | di-$CH_3$ (2; 3) $OCH_3$ (5) |
| LXXV | di-$CH_3$ (2; 3) $OCH_3$ (6) |
| LXXVI | di-$CH_3$ (2; 3) $OCH_3$ (7) |
| LXXVII | di-$CH_3$ (2; 3) di-$OCH_3$ (4; 6) |
| LXXVIII | di-$CH_3$ (2; 3) di-$OCH_3$ (4; 7) |
| LXXIX | di-$CH_3$ (2; 3) di-$OCH_3$ (5; 7) |
| LXXX | CHO (2) $CH_3$ (3) |
| LXXXI | $CH_3-CO$ (2) $C_2H_5$ (5) |
| LXXXII | $CH_3-CO$ (2) $C_2H_5$ (7) |
| LXXXIII | $CH_3$ (2) CHO (3) |
| LXXXIV | $C_2H_5$ (2) $CH_3-CO$ (3) |
| LXXXV | $C_2H_5$ (2) $-CO-(CH_2)_3-$ (3, 4) |
| LXXXVI | di-$C_2H_5$ (2; 5) $-CO-(CH_2)_3-$ (3, 4) |
| LXXXVII | tétra-$CH_3$ (2; 3; 6; 7) $CH_3-CO$ (4) |
| LXXXVIII | tri-$CH_3$ (2; 3; 7) $C_3H_7-CO$ (5) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| LXXXIX .... | tétra-$CH_3$ (2 ; 3 ; 6 ; 7) $CH_3$—CO (5) | XCIV ....... | tri-$CH_3$ (2 ; 3 ; 5) $CH_3$—CO (6) |
| XC ......... | di-$CH_3$ (2 ; 3) $CH_3$—CO (5) $C_2H_5$ (6) | XCV ........ | tri-$CH_3$ (2 ; 3 ; 7) $CH_3$—CO (6) |
| XCI ........ | tétra-$CH_3$ (2 ; 3 ; 4 ; 6) $CH_3$—CO (7) | XCVI ....... | tri-$CH_3$ (2 ; 3 ; 7) $C_3H_7$—CO (6) |
| XCII ....... | tri-$CH_3$ (2 ; 3 ; 4) $CH_3$—CO (5) $C_3H_7$ iso (7) | XCVII ...... | di-$CH_3$ (2 ; 3) $C_2H_5$ (5) $CH_3$—CO (6) |
| XCIII ...... | tri-$CH_3$ (2 ; 3 ; 4) $C_4H_9$—CO (5) $C_3H_7$ iso (7) | XCVIII ..... | tétra-$CH_3$ (2 ; 3 ; 5 ; 7) $CH_3$—CO (6) |

— La bande la plus forte autour de 1600 $cm^{-1}$ se situe au-dessous de ce nombre d'ondes pour les composés substitués en 2 ou en 3, entre 1625 et 1600 $cm^{-1}$ pour les alcoyl-2 benzofurannes pontés en 3.4 par une chaîne tétracarbonée et entre 1640 et 1625 $cm^{-1}$ pour les dialcoyl-2.3 benzofurannes. Cela semble confirmer l'attribution de la bande en question à la vibration C=C du cycle furannique (⁵).

— La région 1200-1100 $cm^{-1}$ permet de situer la position d'une monosubstitution de l'homocycle sur un benzofuranne disubstitué sur l'hétérocycle. On a en effet trois bandes typiques à 1195 (F), 1155 (F) et 1125 (m); 1200 (F), 1175 (F) et 1125 (F); 1195 (TF), 1145 (F) et 1135 (TF); 1190 (F), 1165 (F) et 1145 (F) $cm^{-1}$, respectivement pour les alcoyl-2 benzofurannes pontés en 3.4 et pour les trialcoyl-2.3.5; 2.3.6 et 2.3.7-benzofurannes.

— La région 1400-1300 $cm^{-1}$ caractérise bien la nature des substituants alcoyles avec des bandes à 1380 et 1345 $cm^{-1}$ pour le méthyle, à 1375, 1350 et 1325 $cm^{-1}$ pour l'éthyle, à 1380, 1360 et 1340 $cm^{-1}$ pour l'isopropyle et à 1385, 1375 et 1345 $cm^{-1}$ pour le sec. butyle.

— Il est souvent possible de définir les positions respectives de sommets libres isolés sur l'homocycle des bz-dialcoylbenzofurannes grâce à une bande caractéristique qui apparaît au-dessus de 870 $cm^{-1}$ pour une disubstitution en 5.6 et entre 860 et 835 $cm^{-1}$ pour une disubstitution en 4.6 ou en 5.7 alors qu'elle se situe entre 875 et 860 $cm^{-1}$ pour un bz-trialcoylbenzofuranne.

4. Pour les *aryl benzofurannes* XLVI à LIII, les corrélations concernant la séquence des substitutions restent valables si l'on tient compte des bandes supplémentaires apportées par le second cycle benzénique. Pour les composés que nous avons étudiés et qui sont tous monosubstitués en 2 ou en 3 sur l'hétérocycle, la bande prédominante vers 1600 $cm^{-1}$ est fortement déplacée entre 1625 et 1555 $cm^{-1}$ par rapport aux alcoylbenzofurannes correspondants.

5. Chez les couples des bz-hydroxy et bz-méthoxybenzofurannes LIV à LXXIX, les régions à 900-700 $cm^{-1}$ et celle vers 1600 $cm^{-1}$ présentent des bandes identiques en intensité et en position. Par contre, si la position du groupe hydroxy d'un dérivé dialcoylé en 2.3 peut être déterminée sur l'homocycle — au même titre que celle d'un alcoyle — grâce à l'examen de la région 1200-1100 $cm^{-1}$, il n'en est pas de même pour le dérivé méthoxylé correspondant.

6. Tous les benzofurannes carbonylés LXXX à XCVIII présentent la bande C=O conjuguée normale vers 1670 $cm^{-1}$.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) Pour XIII, *voir* R. ROYER, P. DEMERSEMAN, J.-P. LECHARTIER, A.-M. LAVAL-JEANTET et A. CHEUTIN, *Bull. Soc. Chim.*, (sous presse).

(2) R. ROYER et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1959-1964.

(3) R. ROYER, E. BISAGNI, C. HUDRY, A. CHEUTIN et M.-L. DESVOYE, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1003.

(4) L. J. BELLAMY, *The infra-red spectra of complex molecules*, Methuen and Co, London, 1962.

(5) L. H. BRIGGS et L. D. COLEBROOK, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2458.

*(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Combustion du graphite dans un courant d'oxygène soumis à la décharge électrique.* Note (*) de MM. **Michel Otterbein** et **Lucien Bonnetain**, transmise par M. Marcel Prettre.

La vitesse de réaction de l'oxygène atomique avec le graphite à température ambiante est exaltée temporairement par dégazage sous vide à température supérieure. La corrosion de l'échantillon est limitée à la surface externe. Le rendement de choc de la réaction est de l'ordre de $10^{-4}$.

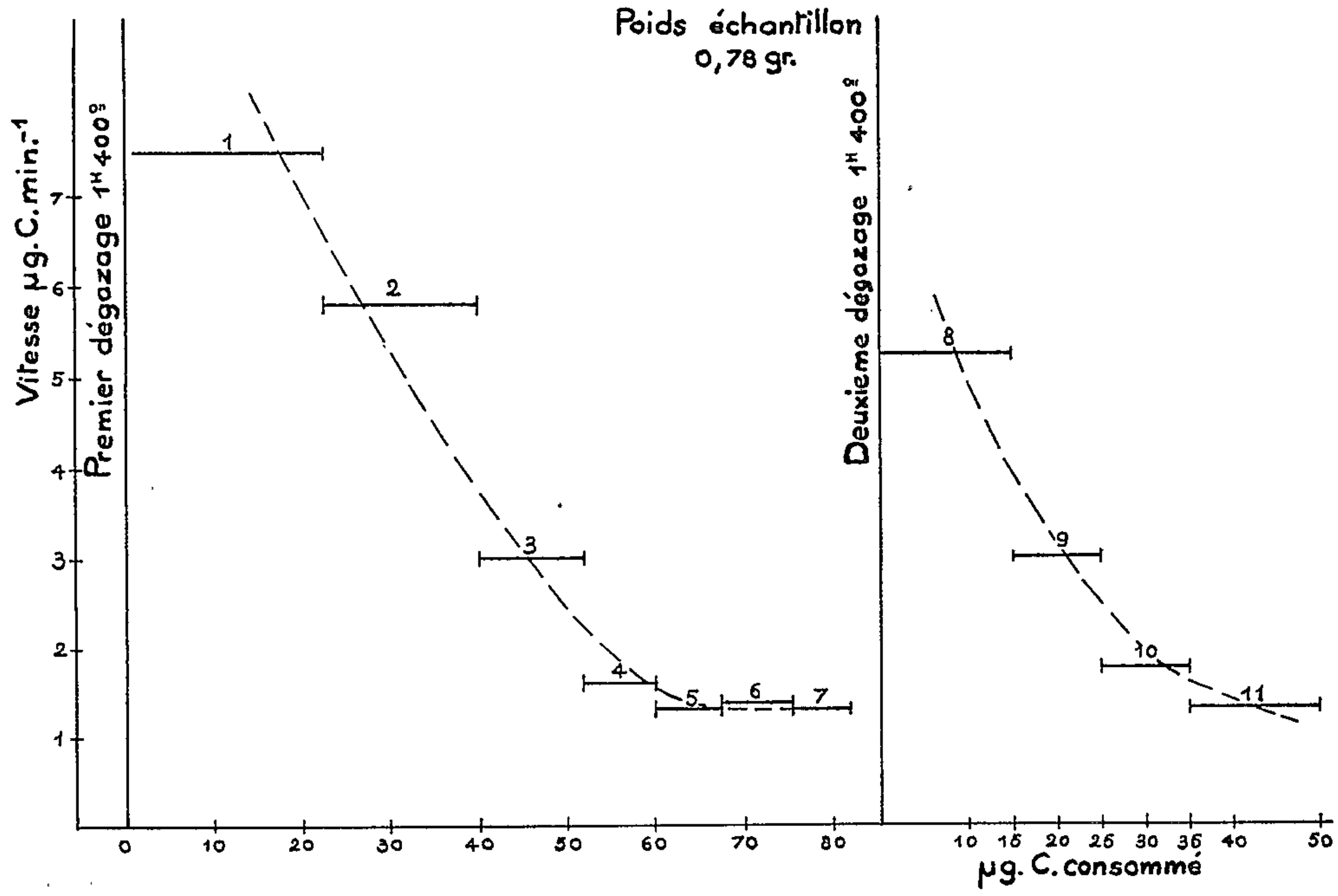
Dans son ensemble l'appareil utilisé est analogue à celui décrit par l'un de nous ([1]) qui a étudié antérieurement la combustion du graphite avec l'oxygène moléculaire sous basses pressions. La principale modification a été l'adjonction d'une cavité résonnante ([2]) reliée a un générateur d'hyperfréquence de 2 450 Mc/s pour exciter, en amont de l'échantillon de graphite, l'oxygène qui circule sous une pression de 0,1 à 0,3 torr. Cette excitation a pour effet de dissocier partiellement les molécules d'oxygène; la concentration en oxygène atomique au niveau de l'échantillon, mesurée à l'aide d'une jauge (type Wrede et Harteck) comportant une pastille frittée en pyrex ([3]) correspond à une dissociation de l'ordre de 15 %. Il est à noter que la vapeur de mercure (issue des vannes à mercure servant à isoler les différentes parties de l'appareil) est soigneusement piégée à — 78°C de façon à l'éliminer de la zone où se produit la décharge électrique.

Le graphite utilisé, pur pour spectroscopie, se présente sous forme de bâtonnets cylindriques (diamètre : 5 mm; longueur : 15 mm environ); il est placé dans une nacelle en silice pouvant glisser dans un tube en silice. Dans les expériences rapportées ci-après, l'échantillon se trouvait hors de la zone lumineuse de la décharge à une distance d'environ 20 cm. Si l'on ne peut exclure avec certitude la participation d'ions dans la réaction avec le graphite, du moins dans ces conditions la concentration en ions doit être très faible ([4]) en raison de la courte durée de vie de ceux-ci.

Les expériences de combustion ont été réalisées à la température ambiante, c'est-à-dire à une température où la combustion avec l'oxygène moléculaire est indécelable. Nous avons constaté que dans des conditions expérimentales données, la vitesse de réaction peut évoluer notablement. Tout d'abord pour des échantillons bruts, n'ayant subi aucun traitement préalable, des vitesses de combustion très élevées (supérieures à 50 $\mu g.mn^{-1}$ de carbone gazéifiés sous forme de CO et de $CO_2$) sont observées lors des premières expériences (durée totale de combustion : 10 mn environ); ensuite, les vitesses de combustion sont beaucoup plus faibles (de l'ordre de 1,5 $\mu g.mn^{-1}$). En outre, comme dans le cas des combustions avec l'oxygène moléculaire, les dégazages subis par l'échantillon ont une influence notable sur sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène

atomique. Après un dégazage sous vide à une température supérieure à celle de l'expérience, la vitesse de combustion d'abord élevée décroît progressivement et atteint finalement une valeur stationnaire bien reproductible, le rapport entre la vitesse initiale et la vitesse finale pouvant dépasser 5.

La figure montre l'évolution de la vitesse de combustion du graphite dans l'oxygène atomique à température ambiante après un premier dégazage de 1 h à 400°C (expériences 1 à 7); après l'expérience 7, on a effectué un deuxième dégazage à 400°C et retrouvé une évolution analogue de la vitesse au cours des combustions ultérieures (expériences 8 à 11).




Influence des dégazages sur la vitesse de combustion du graphite dans l'oxygène atomique à température ambiante.

La vitesse initiale de combustion après dégazage est d'autant plus grande que la température de celui-ci est plus haute, mais reste inférieure à 200°C; un dégazage à une température plus élevée ne semble pas avoir d'effet plus sensible sur cette vitesse qu'un dégazage à 200°C. On a aussi noté que l'accroissement de la vitesse provoqué par un dégazage décroît au fur et à mesure que l'échantillon est attaqué par l'oxygène atomique. Une combustion prolongée avec l'oxygène moléculaire à 600°C restitue une partie de l'ampleur des variations de vitesse de combustion dans l'oxygène atomique.

Nous avons porté notre attention sur la modification de la texture de l'échantillon au cours des combustions. La surface totale de l'échantillon (mesurée suivant la méthode B. E. T. par adsorption de krypton) n'évolue pratiquement pas lors de combustions réalisées uniquement avec l'oxy-

gène atomique; en effet la surface, initialement de 0,85 m²/g, est passée à 0,90 m²/g après combustion d'environ 4 mg pour un échantillon de 780 mg; la combustion d'une même masse de carbone dans l'oxygène moléculaire conduit à une surface finale de 2,2 m²/g. De plus, on a constaté qu'un échantillon ayant une surface ainsi développée ne brûle pas plus vite dans l'oxygène atomique que l'échantillon initial. On est donc amené à conclure que la combustion dans l'oxygène atomique a lieu essentiellement sur la surface externe sans que la surface interne soit atteinte.

Connaissant la pression partielle d'oxygène atomique et la vitesse totale de combustion, il est possible de calculer le rendement de choc de la réaction globale de combustion, en supposant que celle-ci a lieu uniquement sur la surface externe de l'échantillon de graphite. Le rendement de choc ainsi trouvé est de $10^{-4}$, l'imprécision sur cette valeur étant de l'ordre d'un facteur de 10 par suite des erreurs expérimentales et de l'influence de la rugosité de la surface. Cette valeur paraît extrêmement faible compte tenu de la grande réactivité des atomes d'oxygène.

Les quelques résultats publiés à ce jour par d'autres auteurs sont différents de ceux-ci et d'ailleurs contradictoires entre eux. Certains auteurs ([5]) affirment en effet que l'oxygène atomique ne réagit pas avec le graphite (hors de la décharge lumineuse) alors que d'autres [([6]), ([7])] ont observé une réaction rapide consommant pratiquement tous les atomes d'oxygène. Nos résultats mettent en évidence l'influence de l'état de la surface du graphite sur sa réactivité et peuvent donc constituer un argument pour expliquer les divergences que nous venons de signaler. L'accroissement de la réactivité après un dégazage pourrait résulter de la présence d'atomes de carbone très réactifs, explication analogue à celle qui a été proposée en vue d'interpréter les variations de vitesse lors de la réaction du graphite avec l'oxygène moléculaire. Toutefois la réaction avec l'oxygène atomique est relativement plus complexe car, outre la réaction avec les atomes de carbone, il faut envisager la formation d'oxygène moléculaire lors du choc d'un atome d'oxygène gazeux avec un atome d'oxygène chimisorbé. Des études sont actuellement en cours en vue de préciser ces mécanismes réactionnels.

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 266; *Thèse*, Nancy, 1958.

([2]) M. Peyron, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 99.

([3]) W. Groth et P. Warneck, *Z. Physik. Chem.*, 10, 1957, p. 323.

([4]) J. W. Linnett et D. G. H. Mardsen, *Proc. Roy. Soc.*, 234 A, p. 489.

([5]) H. Marsh, E. O'Hair, R. Reed et W. E. K. Wynne-Jones, *Nature*, 198, 1963, p. 1195-1196.

([6]) J. D. Blackwood et F. K. Mc Taggart, *Aust. J. Chem.*, 12, 1959, p. 114-121.

([7]) F. J. Vastola, P. L. Walker et J. P. Wightman, *Carbon*, 1, 1963, p. 11-16.

(*Laboratoire de Génie chimique, Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLURGIE. — *Influence de divers facteurs sur la corrosion d'austénites « chrome-nickel-fer » en milieu nitrique et en présence de chrome hexavalent.* Note (*) de MM. **Henri Coriou**, **Lucien Grall**, **Claude Mahieu** et Mme **Danièle Gay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Divers auteurs [(1), (2), (3), (4)] ont montré que les aciers inoxydables austéniques au chrome-nickel, correctement hypertrempés, subissent une très violente attaque intergranulaire dans des milieux acides fortement oxydants, tels que les solutions nitriques bouillantes contenant du chrome à l'état hexavalent.

L'attaque, dans ce cas, n'est pas liée à la précipitation des carbures de chrome et les explications proposées font appel à des mécanismes électrochimiques [(5), (6)]. On a également montré que, pour des aciers du type 18/10, une addition de silicium de l'ordre de 4 % suffit à supprimer complètement le phénomène d'attaque intergranulaire (6).

On a étudié comment évolue le phénomène de corrosion précédemment décrit, en fonction de la teneur en nickel, de la température et de la concentration de la solution en chrome hexavalent.

Le tableau ci-dessous donne la composition des alliages expérimentés, les teneurs étant exprimées en « pour-cent ».

| | C. | Mn. | Si. | Cr. | Ni. | Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A......... | 0,017 | 0,97 | 0,34 | 17,5 | 10,5 | Complément |
| B......... | 0,025 | 0,97 | 0,51 | 17,2 | 14,9 | » |
| C......... | 0,016 | 0,96 | 0,50 | 17,1 | 24,5 | » |
| D......... | 0,025 | 1,10 | 0,51 | 17,3 | 34,7 | » |
| E......... | 0,014 | 1,09 | 0,50 | 17,3 | 44,3 | » |
| F......... | 0,008 | 1,08 | 0,50 | 17,5 | 64,5 | » |
| G......... | 0,026 | 1,11 | 0,46 | 17,8 | 77,5 | » |
| H......... | 0,030 | 1,44 | 0,55 | 17,8 | 9,7 | » |
| I......... | 0,022 | 0,44 | 0,27 | 24,9 | 19,8 | » |

Les alliages se présentent sous la forme de tôles d'épaisseur 1 mm; ils ont été hypertrempés à 1100°C.

Les échantillons de chacun des alliages étudiés (40×30×1 mm), préalablement polis au « papier 600 », puis dégraissés et enfin décapés dans un bain nitrofluorhydrique, étaient disposés dans des ballons en pyrex de 2 l surmontés d'un réfrigérant à reflux.

On a, dans tous les cas, travaillé dans des solutions d'acide nitrique cinq fois normales, le chrome étant introduit sous forme de bichromate de potassium. Ces solutions étaient *renouvelées toutes les* 24 h afin que leur évolution puisse être considérée comme négligeable.

Les alliages A, B, C, D, E, F, G à 17 % de chrome et dont la teneur en nickel varie de 10,5 à 77,5 % ont été corrodés, pendant 70 h, en

milieu $HNO_3$, 5 N contenant 1 g par litre de chrome hexavalent, à l'ébullition ($t = 108^oC$). A partir d'une teneur en nickel de l'ordre de 45 %, la corrosion s'accentue considérablement (*fig.* 1). L'attaque se révèle essentiellement intergranulaire, ainsi que le mettent clairement en évidence les

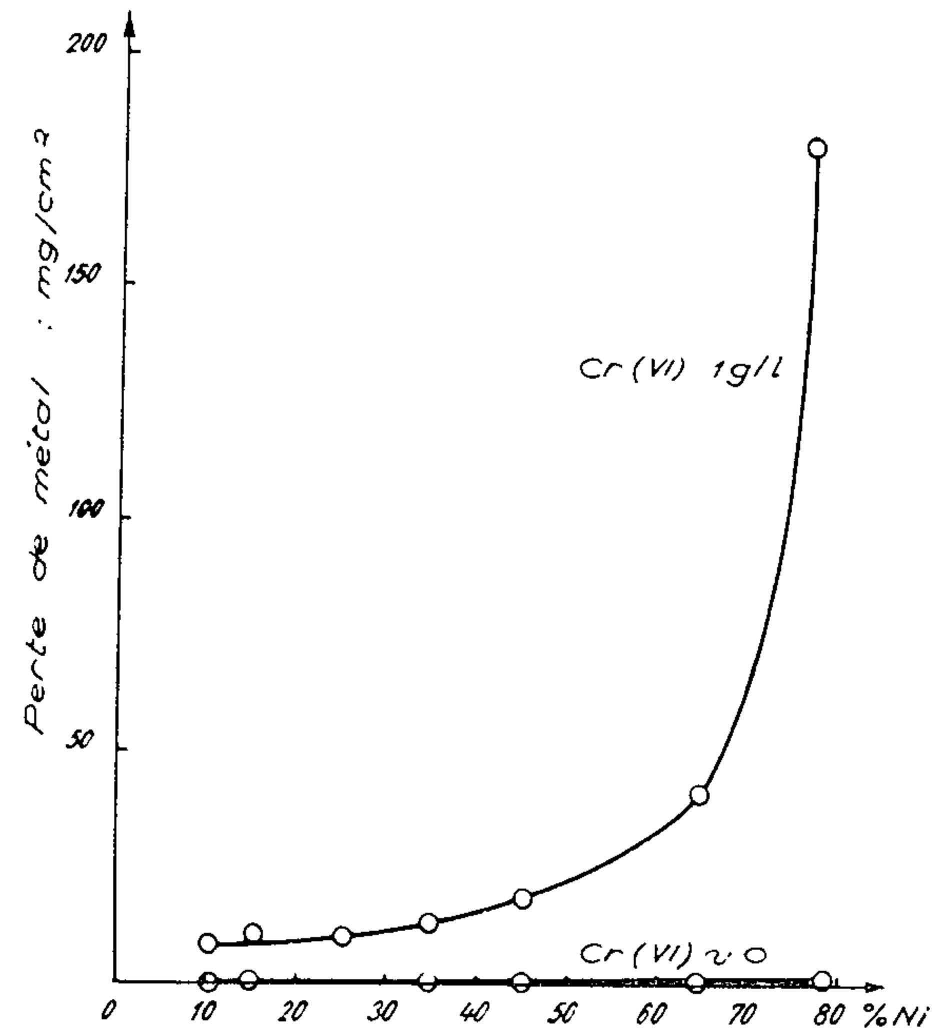



Fig. 1. — Influence de la teneur en nickel
sur la corrosion d'austénites « chrome (17 %)-nickel-fer »
en milieu $HNO_3$, 5 N [Cr (VI) = 1 g/l et Cr (VI) ~ 0]; $t = 108^oC$.

micrographies données à titre d'exemple (*fig.* 2 et 3). Ces deux micrographies montrent également la différence très importante existant entre le comportement de l'alliage à 44,3 % de nickel et celui à 77,5 %.

L'influence de la température a été étudiée sur deux aciers commerciaux, à très bas carbone, du type 18/10 et 25/20 (alliages H et I) placés dans des



Fig. 2.

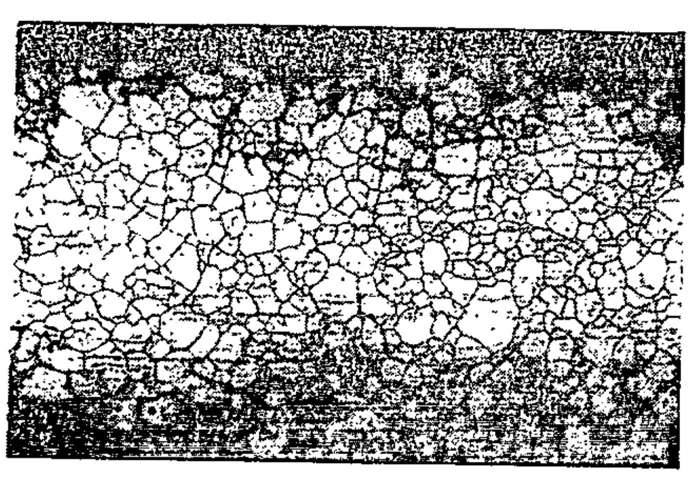


Fig. 3.

Corrosion 70 h dans $HNO_3$, 5 N ; Cr (VI) : 1 g/l, à 108°C.
Fig. 2 : Alliage E (Cr : 17,3 %; Ni : 44,3 %).
Fig. 3 : Alliage G (Cr : 17,8 %; Ni : 77,5 %).
(G × 32.)

solutions de $HNO_3$, 5 N [Cr (VI) : 1 g/l et Cr (VI) $\sim$ 0], à l'ébullition (108°C). Les résultats à 80 et 800 h d'essais sont donnés par la figure 4. L'élévation de la température influe considérablement sur l'attaque intergranulaire due à la présence de chrome hexavalent.

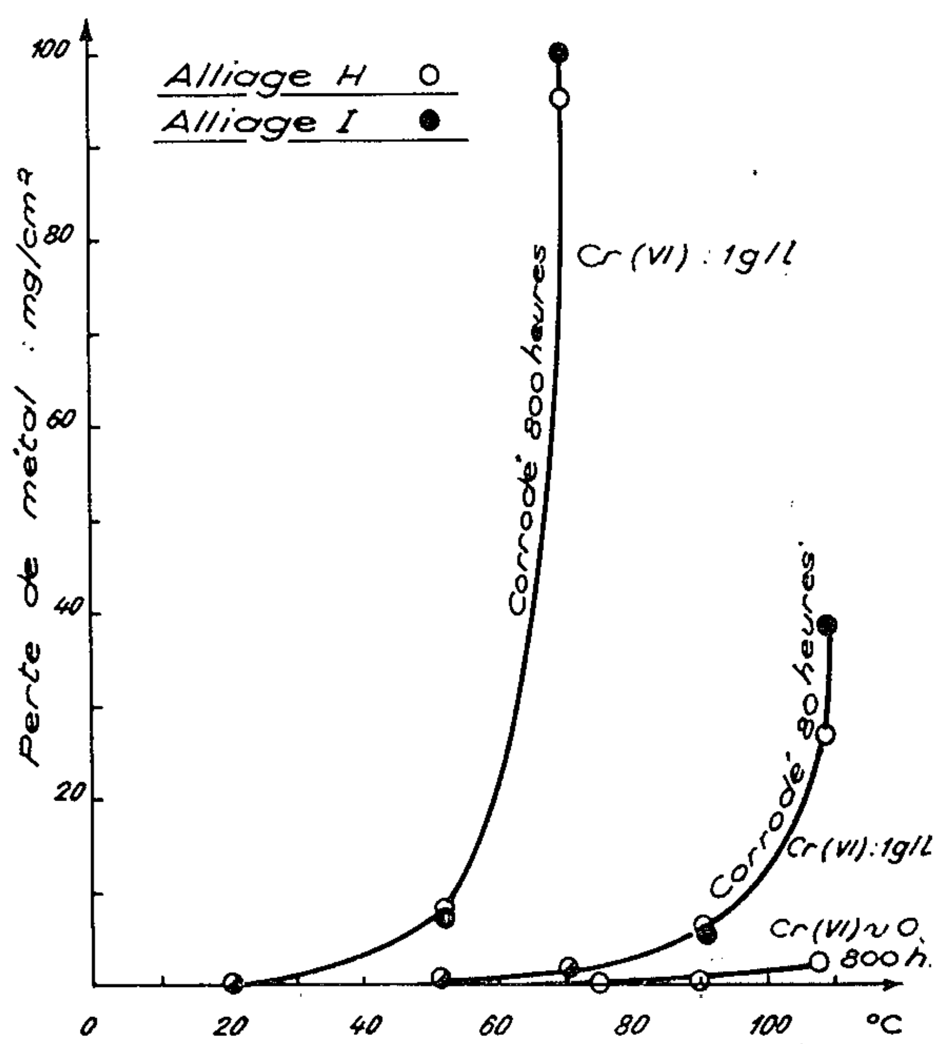



Fig. 4. — Aciers 18/10 et 25/20 (H et I).
Solution $HNO_3$, 5 N [concentration en Cr (VI) : 1 g/l].
Corrosion en fonction de la température (80 et 800 h).

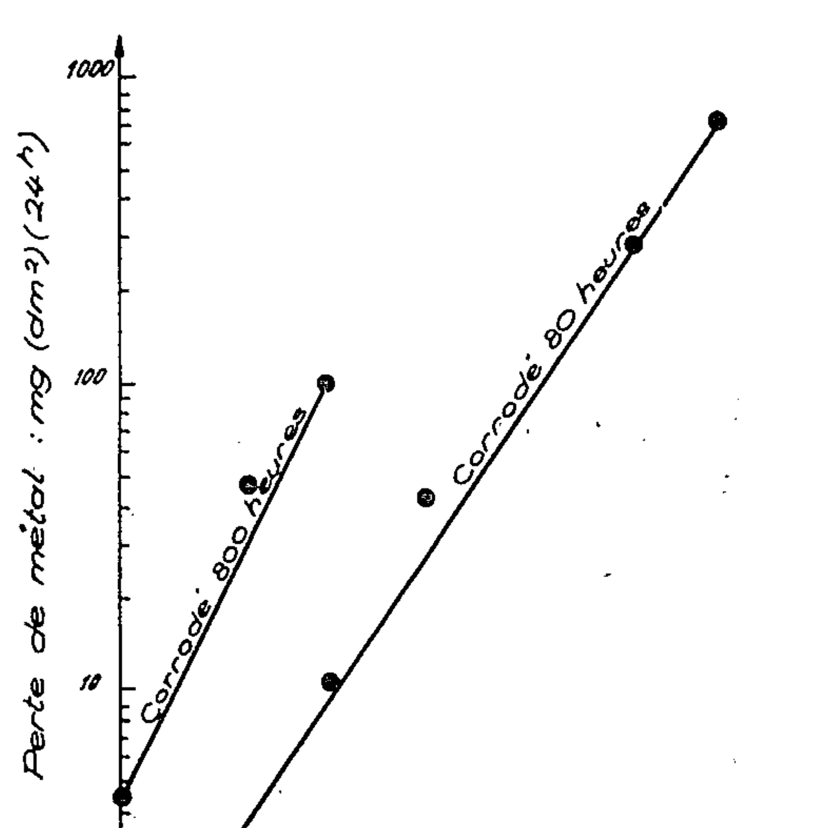



Fig. 5. — Acier 18/10 (H).
Solution $HNO_3$, 5 N à 108°C.
Corrosion en fonction de la concentration en Cr (VI) (80 et 800 h).

On a étudié également la corrosion des alliages H et I dans le milieu $HNO_3$, 5 N à l'ébullition (108°C) en fonction de la concentration en chrome hexavalent, la quantité de chrome variant de 0,01 à 1 g/l.

Après 800 h d'essais, on observe des amorces d'attaque intergranulaire pour une concentration en chrome hexavalent de 25 mg/l. Dans les solutions à 10 mg par litre de chrome hexavalent, les échantillons sont, par contre, exempts de toute trace de corrosion intergranulaire. La figure 5 relative à l'alliage H, donnée à titre d'exemple, met en évidence la relation existant entre la « perte de métal » et la concentration en chrome hexavalent.

*Conclusions.* — 1° Dans les milieux nitriques très oxydants, les austénites « chrome (17 %)-nickel-fer » à teneur élevée en nickel, subissent une attaque intergranulaire extrêmement violente pouvant, pour un alliage (Cr : 17,8 %; Ni : 77,5 %; Fe : 2,3 %), conduire à une perte de métal 25 *fois* supérieure à celle d'un acier du type 18/10 placé dans les mêmes conditions. *L'élévation de la teneur en nickel de l'alliage, au-dessus d'une certaine valeur, augmente très fortement la sensibilité du joint de grain à la corrosion.*

2° La température *influe considérablement* sur le phénomène d'attaque intergranulaire des aciers inoxydables (par exemple 18/10 ou 25/20) dans les milieux nitriques très oxydants. En effet, même dans des milieux particulièrement agressifs, les pénétrations intergranulaires se révèlent négligeables vers 20°C, elles sont par contre très importantes au voisinage de 100°C.

3° Le seuil de concentration en chrome hexavalent à partir duquel l'attaque intergranulaire se produit est *très bas* (entre 10 et 25 mg/l pour l'exemple choisi).

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) DE LONG, *A. S. T. M., Special Technical Publications*, 93, 1949, p. 211.
(2) J. E. TRUMAN, *J. Appl. Chem.*, mai 1954, p. 273-283.
(3) H. CORIOU, L. GRALL, G. KURKA et G. PLANTE, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, 4e *Colloque de Métallurgie*, 27-28 juin 1960.
(4) H. CORIOU, J. HURE et G. PLANTE, *Electroch. Acta*, 5, 1961, p. 105-111.
(5) M. A. STREICHER, *J. Electroch. Soc.*, 106, n° 3, mars 1959, p. 161-180.
(6) H. CORIOU, A. DESESTRET, L. GRALL et J. HOCHMANN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4467.

(*Commissariat à l'Énergie atomique, Département de Métallurgie, C. E. N., Saclay, Seine-et-Oise.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Structure d'un polyoxyéthylène recristallisé en masse.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Arlie** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

On a mesuré les espacements de Bragg aux petits angles et le volume spécifique, en fonction de la température de recristallisation, d'un polyoxyéthylène de masse moléculaire moyenne en nombre égale à 24 000. On en a déduit les épaisseurs respectives des lamelles cristallines et des couches de polymère amorphe qui, périodiquement et alternativement réparties dans l'espace, forment la masse de l'échantillon. On a également évalué le nombre de repliements des chaînes macromoléculaires.

On a récemment montré la similitude qui existe entre la structure des copolymères séquencés polystyrolène-polyoxyéthylène et celle des polymères semi-cristallins (1); en s'inspirant de travaux antérieurs sur les copolymères séquencés (2), on a également montré qu'il est possible de calculer, à partir des données de la diffraction des rayons X aux petits angles et de la picnométrie, un paramètre structural nouveau des polymères semi-cristallins, à savoir l'épaisseur des couches de polymère amorphe qui séparent, dans la masse de l'échantillon, les lamelles de polymère cristallin. Afin d'étayer ce point de vue, nous avons entrepris une étude systématique de la structure et du volume spécifique de toute une gamme de polymères cristallisables de masse moléculaire variable, en fonction de la température de recristallisation. Dans la présente Note, nous rendons compte de nos premiers résultats relatifs à un polyoxyéthylène fourni par la Compagnie Hoechst sous la désignation commerciale AHM 6.

Après l'avoir purifié par recristallisation à partir de sa solution aqueuse, nous avons mesuré la masse moléculaire moyenne en poids de ce polymère par diffusion de la lumière en solution dans le méthanol (3) : $M_w = 28\,900 \pm 1400$; et sa masse moléculaire moyenne en nombre par dosage des extrémités des chaînes (4) : $M_n = 24\,000 \pm 1000$. Nous avons en outre déterminé son point de fusion qui se situe aux environs de 63°C.

Dans notre travail, nous avons fait appel à deux techniques expérimentales : la diffraction des rayons X aux petits angles et la dilatométrie. La première est celle même que nous avons utilisée dans l'étude des gels mésormorphes de copolymères séquencés [(2), (5)]; elle nous a permis d'enregistrer des raies de diffraction dont l'espacement de Bragg peut atteindre des valeurs aussi grandes que 500 Å. La deuxième est celle mise au point par Kovacs (6); elle nous a permis de suivre le processus de cristallisation de nos échantillons et d'évaluer leur volume spécifique.

Le protocole des mesures était le suivant. Nous remplissions de polyoxyéthylène un dilatomètre et une cellule porte-échantillon, et nous faisions subir aux deux échantillons le même traitement thermique. D'abord, nous les chauffions à 80°C, au-dessus du point de fusion du polymère,

pendant 15 mn. Puis, nous les transférions rapidement dans un thermostat à huile de silicone dont la température était maintenue constante à la valeur désirée, avec une précision de $\pm$ 0,05°C. Nous suivions alors sur le dilatomètre la contraction subie par le polymère au cours de sa cristallisation isotherme; et dès que le polymère cessait de se contracter de façon appréciable, ce qui signifie que son processus de cristallisation primaire était terminé, nous laissions refroidir, côte à côte le dilatomètre et la cellule porte-échantillon, jusqu'à la température ambiante (25°C). Nous enregistrions ensuite, à température ordinaire le diagramme de diffraction de l'échantillon contenu dans la cellule, et nous contrôlions sur le dilatomètre que le polymère n'évoluait pas durant l'exposition aux rayons X. Nous relevions enfin le niveau du mercure dans le capillaire du dilatomètre et nous en déduisions le volume spécifique du polymère.

En opérant de cette manière, nous avons pu déterminer les espacements de Bragg des raies de diffraction et le volume spécifique $\overline{V}$ de notre polymère pour toute une série de températures de cristallisation $T_c$ :

| $T_c$(°C). | $d$(Å). | $\overline{V}_{25}$(cm³.g⁻¹). | $T_c$(°C). | $d$(Å). | $\overline{V}_{25}$(cm³.g⁻¹). |
|---|---|---|---|---|---|
| 25,0........ | 205 | 0,8302 | 52,5........ | 305 | $0{,}8309_5$ |
| 31,5........ | 215 | 0,8308 | 54,9........ | 336 | $0{,}8297_8$ |
| 40,0........ | 235 | $0{,}8305_4$ | 56,0........ | 365 | $0{,}8290_1$ |
| 45,0........ | 245 | 0,8312 | 57,9........ | 407 | $0{,}8257_6$ |
| 50,0........ | 268 | 0,8312 | 59,4........ | 447 | $0{,}8226_1$ |

Les diagrammes de diffraction contiennent, dans leur région centrale, trois raies fines équidistantes, indice d'une structure lamellaire. Comme c'est généralement le cas pour les polymères cristallisables, cette structure ne peut que résulter de l'empilement périodique de feuillets formés alternativement de chaînes cristallisées et de chaînes amorphes. Par analogie avec les copolymères séquencés ([2]), nous admettons qu'une même chaîne macromoléculaire peut participer à plusieurs feuillets contigus. En accord avec Keller ([7]), nous admettons en outre que, dans les lamelles cristallines, une chaîne peut être plusieurs fois repliée sur elle-même, formée de segments linéaires articulés, dirigés perpendiculairement au plan des feuillets; nous n'excluons pas cependant qu'un segment cristallin puisse se trouver isolé dans la chaîne macromoléculaire et être prolongé, de part et d'autre, par des chaînes amorphes (schéma).

Dans une Note précédente ([1]), on a montré comment on calcule l'épaisseur $d_C$ des lamelles cristallines et celle $d_A$ des couches amorphes, à partir des valeurs expérimentales de $d$, $\overline{V}$ et des volumes spécifiques $\overline{V}_C$ et $\overline{V}_A$ du polymère cristallin et amorphe respectivement. Il existe cependant un paramètre structural supplémentaire qui est intéressant à connaître; c'est le nombre moyen $n$ de segments linéaires cristallins par chaîne macromoléculaire, autement dit le nombre de fois que celle-ci traverse de part

en part les feuillets cristallins. Ce paramètre peut être évalué à l'aide de la relation

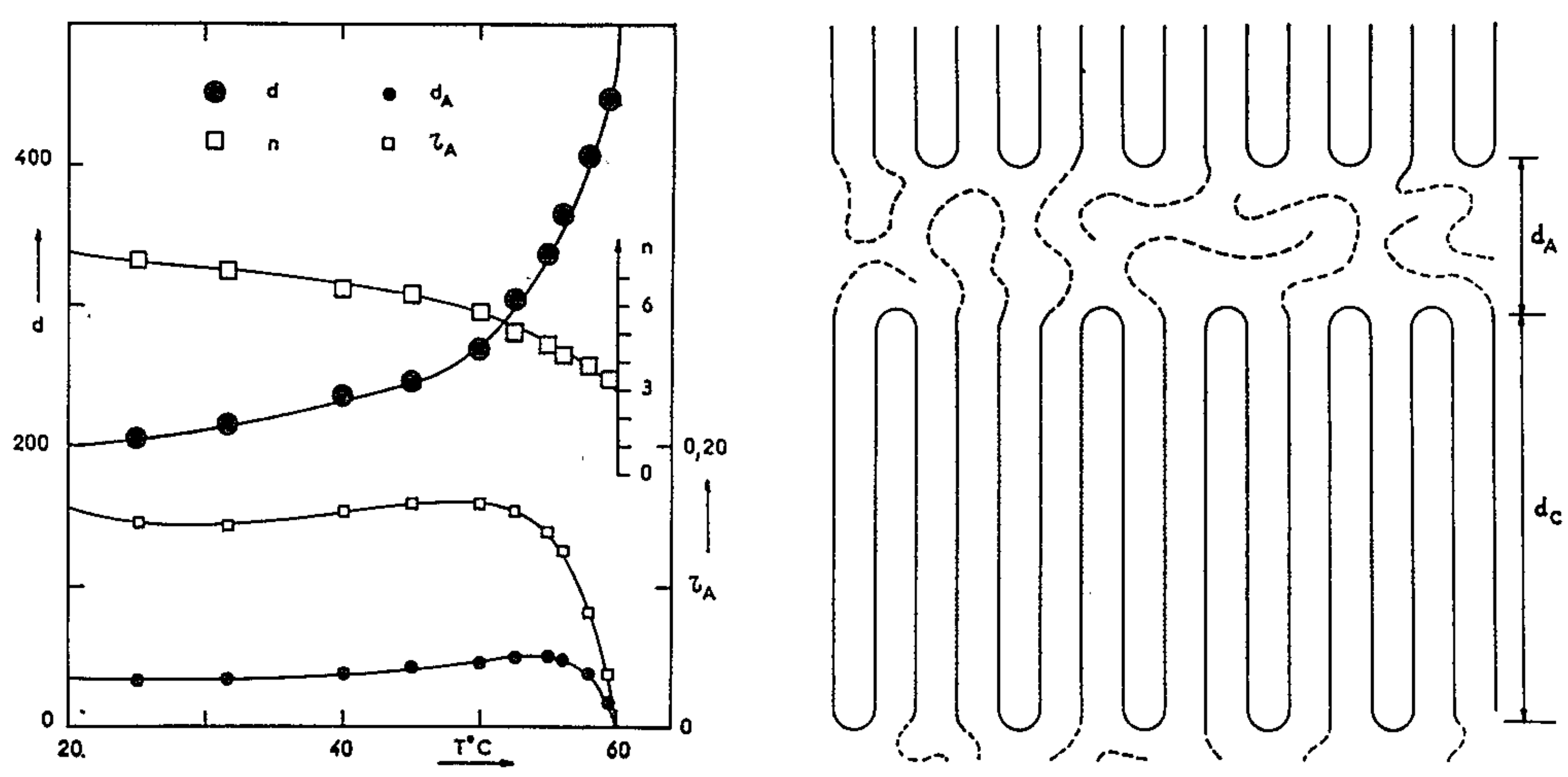
$$n = \frac{M_n(1 - \tau_A)}{m d_C},$$

dans laquelle $\tau_A = (\overline{V} - \overline{V}_C)/(\overline{V}_A - \overline{V}_C)$ représente la teneur de l'échantillon en polymère amorphe et $m$ la masse moléculaire par unité de longueur des segments cristallins.

Afin de calculer ces paramètres pour le polymère dont l'étude fait l'objet de la présente Note, nous avons utilisé les valeurs suivantes :

$$m = 15,8\ \text{Å}^{-1}; \qquad \overline{V}_C = 0,820\ \text{cm}^3.\text{g}^{-1}; \qquad \overline{V}_A = 0,890\ \text{cm}^3.\text{g}^{-1}.$$

Les deux premières ont été extraites de la thèse de Richards ([8]) qui a étudié la structure cristalline du polyoxyéthylène étiré en fibres; la dernière a été obtenue par extrapolation à 25°C des valeurs du volume spécifique du polyoxyéthylène fondu ([9]). Nous avons porté nos résultats dans la figure ci-contre.




L'examen de ce graphique suscite quelques remarques, dont la première concerne l'épaisseur $d_A$ des couches amorphes. Tant que la température de recristallisation n'excède pas un seuil situé dans le voisinage du point de fusion, l'épaisseur $d_A$ demeure sensiblement constante. On avait abouti à cette même conclusion lors de l'examen du polyéthylène ([1]) qui est à l'origine du présent travail. Cette constance n'est cependant que limitée; pour des températures de recristallisation de quelques degrés inférieures au point de fusion, elle est détruite : $d_A$ diminue, et s'annule même pour le polymère entièrement cristallin obtenu par trempe à $T_c = 60$°C.

Quant aux segments cristallins, leur nombre $n$ décroît régulièrement à mesure qu'augmentent la température de recristallisation et leur longueur $d_C$. C'est là le reflet de la tendance générale des molécules en chaîne à adopter

la conformation la plus étirée. Ici, pourtant il semble qu'on n'aboutisse pas à l'étirement complet des macromolécules; même entièrement cristallines, celles-ci accusent encore trois repliements. Il convient cependant de rester prudent à cet égard, tant que nous n'aurons pas procédé à des recristallisations au-dessus de 60°C.

Un dernier point mérite enfin d'être soulevé, qui concerne l'influence de la distribution des masses moléculaires sur les paramètres structuraux. Si pour des raisons d'encombrement, les extrémités des chaînes se localisent à la surface des lamelles cristallines et au sein des régions amorphes, il est difficile de concilier un modèle de structure parfaitement régulier, notamment en ce qui concerne l'échantillon recristallisé à $T_c = 60°C$ et accusant un nombre entier ($n = 3$) de repliements de chaîne, avec une hétérogénéité, fût-elle aussi faible que dans le cas présent ($M_w/M_n \sim 1,2$), des molécules du polymère. Une étude du rôle de la polymolécularité sur la structure, actuellement en cours, fera sans doute quelque lumière sur ce problème.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) A. Skoulios, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3189.
(2) A. Skoulios et G. Finaz, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3467; *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 473.
(3) Résultat communiqué par C. Strazielle.
(4) Résultat communiqué par M. H. Loucheux.
(5) G. Tsouladzé et A. Skoulios, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 626.
(6) A. J. Kovacs, *Thèse*, Paris, 1954.
(7) A. Keller, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 21.
(8) J. R. Richards, *Thèse*, Université de Pennsylvanie, États-Unis, 1961.
(9) Résultat communiqué par A. J. Kovacs et B. Lotz.
(10) MM. A. J. Kovacs et B. Lotz, par leurs conseils et suggestions, nous ont permis de mener à bien l'étude dilatométrique dans ce travail.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fractionnement des protéines du gluten par filtration sur gel de dextrane.* Note (*) de MM. **Bernard Godon**, **Michel De Nuce De Lamothe** et **Léon Petit** [1], présentée par M. Georges Champetier.

La filtration sur gel de dextrane permet de séparer les protéines du gluten en quatre groupes de caractères physicochimiques différents.

La technique de filtration sur gel a déjà permis de réaliser de nombreuses séparations de molécules allant des protéines aux acides aminés. L'objet de cette Note est de préciser les conditions dans lesquelles nous l'utilisons pour classer les protéines du gluten.

Le gel est constitué par un réseau tridimensionnel de chaînes de polyholosides qu'il est possible d'obtenir à différents degrés de réticulation; il réalise essentiellement un tamisage en fonction de la dimension des molécules. Mais, en fait, d'autres phénomènes interfèrent avec ce processus fondamental : à un faible degré, des effets d'adsorption ou d'échange d'ions peuvent intervenir; pour récupérer en totalité les substances en solution, il pourra être nécessaire de réaliser une élution par changement de solvant ou de pH.

*Techniques.* — Le gluten a été extrait d'une farine de Poncheau (W = 240) par lixiviation manuelle d'une pâte sous un courant d'eau du robinet. Un échantillon contenant 250 mg de substance sèche est mis en suspension dans 10 ml d'acide acétique N/100, par agitation lente pendant 60 h à 4°C. Après centrifugation de 20 mn à 6 000 t/mn, on récupère une solution contenant environ 70 % en poids de la prise initiale.

3 ml de cette suspension sont mis à filtrer à travers une colonne de Séphadex G 100, de granulation 100-140 mesh ($h = 55$ cm; $d = 1{,}5$ cm; volume = 100 ml; poids de Séphadex = 6 g); cette colonne a été, au préalable, mise en équilibre avec $CH_3COOH$ N/100. On élue successivement par l'eau distillée, l'acide acétique N/50 et l'ammoniaque N/50, à la vitesse de 30 ml/h; l'effluent est recueilli par fraction de 5 ml.

La localisation des protéines est effectuée par mesure de la densité optique à 275 mμ.

Les fractions protéiques ainsi repérées ont été caractérisées par leur pourcentage pondéral par rapport à la prise d'essai, par leur spectre ultraviolet et leur coefficient d'extinction $E_{1\,\text{cm}}^{1\,\%}$ à 275 mμ, par leur comportement à l'électrophorèse en gel d'amidon.

Ces conditions de fractionnement ont été retenues après étude comparative avec les Séphadex G 75 et G 200, utilisés avec différents éluants acide et alcalin, à diverses concentrations. Les résultats sont sensiblement différents de ceux obtenus par Jones et coll. [2] ainsi que de ceux rapportés

dans une récente publication par Miss Wright et coll. ([3]). Dans ces deux cas, la filtration a été effectuée sans changement de solvant.

*Résultats.* — Le tableau suivant rassemble les principales caractéristiques des fractions recueillies.

| | N° des pics. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1<br>$H_2O$. | 2<br>$H_2O$. | 3<br>$CH_3COOH$. | 4<br>$NH_4OH$ | Total. |
| Poids (%) | 14,7 | 24,4 | 46,1 | 14,1 | 99,3 |
| D. O. (%) | 22,8 | 19,5 | 25,5 | 28,0 | 95,8 |
| $E^{1\%}_{1\,cm}$ apparent | 14,5 | 6,6 | 6,6 | 25,1 | – |
| $E^{1\%}_{1\,cm}$ réel | 5,7 | 6,6 | 6,6 | 6,0 | – |

La courbe d'élution (*fig.* 1) montre que les protéines du gluten se répartissent ainsi en quatre groupes nettement séparés; les deux premiers pics passent au cours de l'élution aqueuse, le troisième est entraîné par l'acide

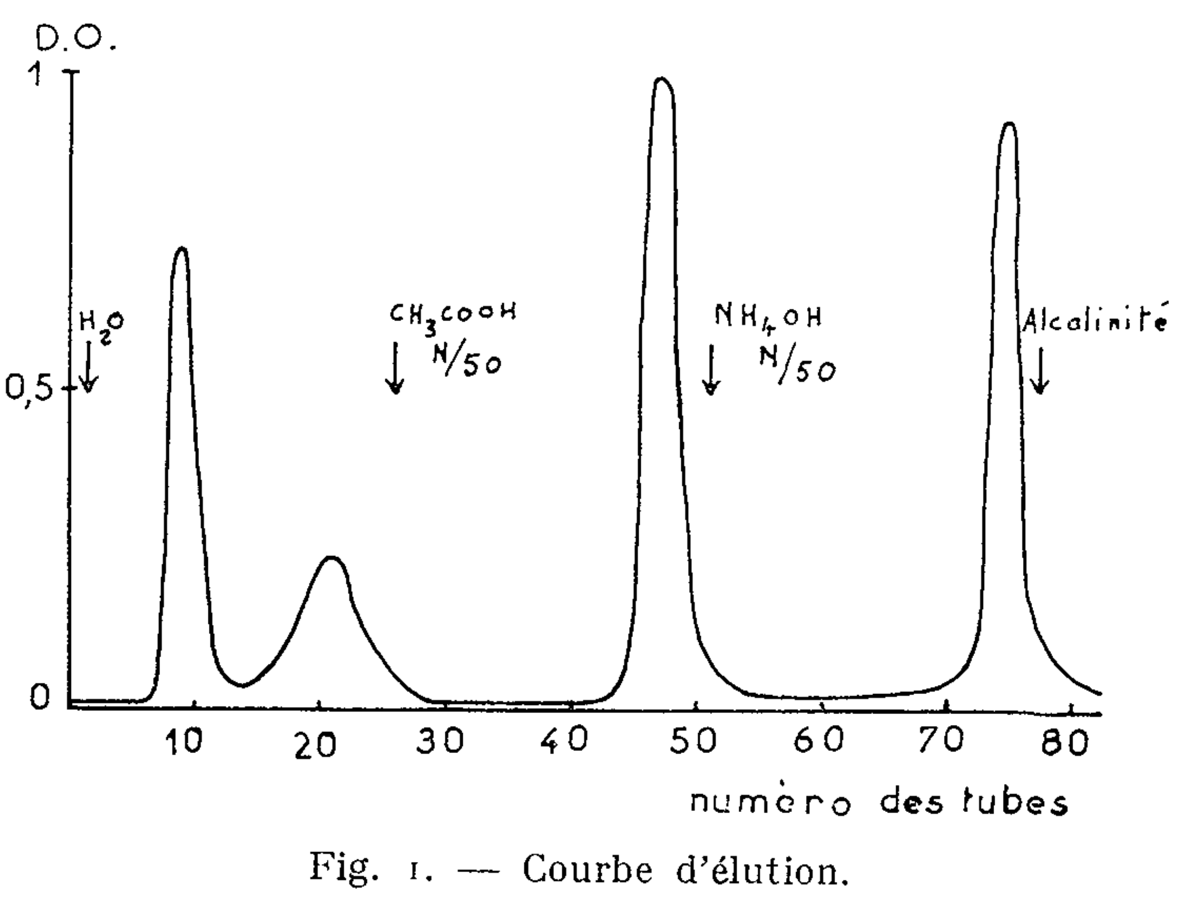



Fig. 1. — Courbe d'élution.

acétique et le quatrième sort de la colonne juste en avant du front de l'ammoniaque. Si les deuxième et troisième pics donnent des solutions limpides, la première fraction est toujours opalescente et la dernière l'est légèrement. Les caractéristiques spectrales sont alors sensiblement différentes d'un pic à l'autre; mais après correction des perturbations dues à la turbidité, les coefficients d'extinction apparaissent être du même ordre de grandeur et les spectres sensiblement analogues.

L'électrophorèse en gel d'amidon effectué après récupération des protéines par cryodessiccation et remise en solution montre des différences nettes et systématiques de composition entre les différentes fractions, repérées par coloration à la nigrosine (*fig.* 2).

Il apparaît que chaque fraction donne plusieurs bandes électrophorétiques, que la mobilité va en croissant avec l'ordre d'apparition dans l'effluent et, enfin, que des bandes identiques peuvent être repérées

dans deux fractions distinctes. Ceci est particulièrement net dans le cas des deux premières fractions. Or, pour réaliser ces électrophorèses, seules les fractions correspondant aux sommets des pics 1 et 2 avaient été retenues. Étant donné la bonne séparation des deux sommets et la différence globale de composition électrophorétique, il est peu vraisemblable de supposer que l'un des constituants 1 ait « traîné » sur la colonne pour venir souiller notablement la fraction 2. Il semblerait plutôt que ce fractionnement sur Séphadex respecte l'intégrité d'édifices protéiques complexes, formés par l'association de différentes protéines élémentaires, édifices que l'électrophorèse décompose.

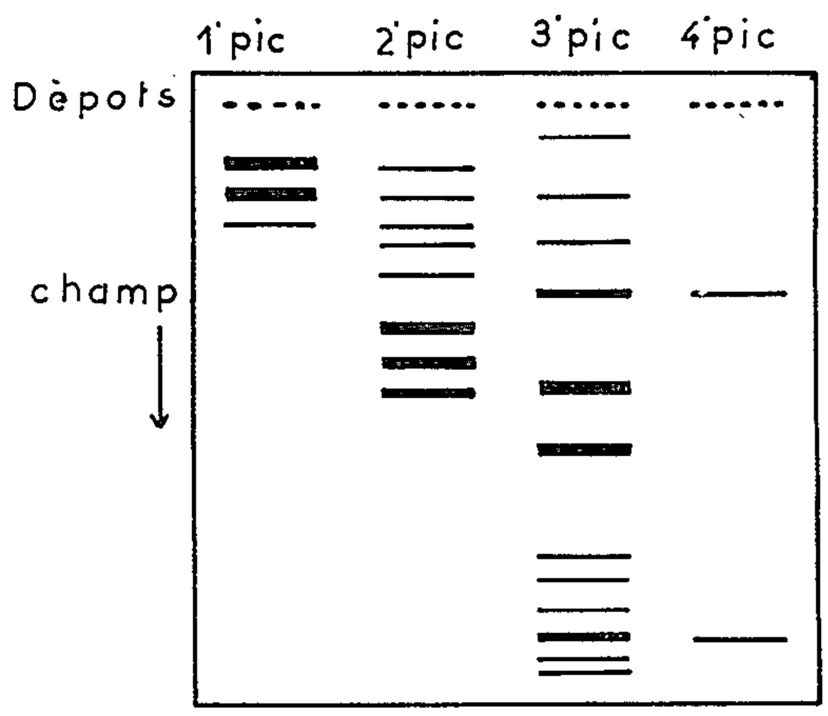



Fig. 2. — Diagrammes électrophorétiques.
(Champ électrique : 9 V/cm; durée : 3 h 30 mn.)

Cette distribution d'un même constituant entre deux pics est particulièrement intéressante en ce qui concerne la β-amylase. En l'absence d'un chauffage préalable ou sans addition d'inhibiteur, la β-amylase dégrade partiellement le gel d'amidon et sa présence est facilement décelable ([4]). On constate que cette amylase se trouve inégalement répartie entre les pics 3 et 4. Or l'un est déplacé par l'acide acétique sans traînée importante et l'autre n'est élué que par changement de pH, en milieu alcalin.

Les premières observations faites au cours de l'application de cette technique à des glutens d'origines différentes laissent prévoir une certaine relation entre leurs propriétés physicochimiques et les résultats du fractionnement.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle J. Ooghe.

([2]) R. W. Jones, G. E. Babcock, N. W. Taylor et R. J. Dimler, *Cereal Chem.*, 40, nº 4, 1963, p. 409-414.

([3]) Miss W. B. Wright, P. J. Brown et A. V. Bell, *J. Sc. Fd. Agric.*, 15, 1964, p. 56-62.

([4]) G. A. H. Elton et J. A. D. Ewart, *J. Sc. Fd. Agric.*, 1, 1962, p. 62-72.

(*Laboratoire de Biochimie et Physicochimie des Céréales de l'I. N. R. A., au C.E.R.D.I.A., Le Noyer-Lambert, Massy, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'emploi de la solution méthylique d'hydroxyle de baryum* Ba $(OH)_2$ *comme réactif saponifiant.* Note (*) de MM. **Émile André** et **Jacques Henry**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs fournissent des détails précis sur la préparation et l'emploi de la solution méthylique de baryte Ba $(OH)_2$ qui permet de déterminer l'indice de saponification des huiles et graisses; ils indiquent les résultats obtenus sur 13 produits différents.

Dans une Note précédente [1], nous avons signalé qu'en mettant à profit la solubilité de l'hydroxyde de baryum dans l'alcool méthylique on peut obtenir un réactif saponifiant qui fournit des savons insolubles. Son usage présente sur celui de la solution éthylique de potasse l'avantage de permettre de pousser la réaction jusqu'à son terme et de fournir des résultats toujours un peu plus élevés. Nous avons poursuivi nos recherches dans cette direction et la présente Note a pour objet de compléter et de préciser les premières données expérimentales publiées par nous à titre de prise de date.

*Préparation du réactif.* — Nous avons réussi à nous procurer dans le commerce de l'hydrate de baryte Ba $(OH)_2$, $8H_2O$ vendu comme produit « pur pour analyses ». Il s'est révélé comme pur à 99,5 %. Le même fournisseur nous a procuré de l'alcool méthylique pur titrant 99°,5.

Pour préparer notre réactif nous opérons de la façon suivante : on pèse 80 g d'hydrate de baryte pur qu'on dissout facilement à froid dans 1 l d'alcool méthylique dont on a ramené le titre à 95°. Le soluté, obtenu par simple agitation, est légèrement opalescent, il devient limpide par filtration, sa conservation est bonne.

*Mise en œuvre du réactif.* — On opère comme si l'on employait la solution éthylique de potasse (méthode officielle), toutefois comme les savons formés sont insolubles, on prend soin d'agiter le ballon de temps en temps. Après un léger refroidissement, on titre en retour l'essai témoin et les deux essais réels.

La consistance et l'état d'agglomération des savons de baryte formés méritent une mention particulière. Ils ne sont pas pulvérulents et se présentent sous la forme de petits globules qui adhèrent au fond et sur les parois du vase; leur consistance rappelle celle des savons d'oxyde de plomb mais ils sont moins colorés. Fait remarquable, les résultats obtenus sont reproductibles à très peu de différence près si l'on recommence les essais à plusieurs jours de distance, ce qui n'est pas toujours le cas avec les solutions de potasse.

Nous avons fait figurer dans le tableau suivant les résultats expérimentaux obtenus en appliquant à quelques huiles végétales la méthode d'analyse ci-dessus décrite (colonne C). Comparativement nous indiquons

ceux qu'ont fournis la solution éthylique de potasse (colonne A) et la solution méthylique de la même base (colonne B).

Pour faciliter les comparaisons, on a exprimé les indices de saponification « méthyl-baryte » en milligrammes de potasse et non en milligrammes de baryte.

Indice de saponification.

Réactifs utilisés-Solutions.

| Huiles ou Graisses. | Éthylique de potasse A. | Méthylique de potasse B. | Méthylique de baryte C. | Valeur de C—B. | Valeur de C—A. |
|---|---|---|---|---|---|
| Lin | 192,3 | 187,6 | 196,4 | 8,8 | 4,1 |
| Sésame | 190,2 | 184,7 | 194,2 | 9,5 | 4,0 |
| Palme | 201,1 | 198,6 | 205,0 | 6,4 | 3,9 |
| Œillette | 192,0 | 186,1 | 195,0 | 9,1 | 3,2 |
| Soja | 193,5 | 190,6 | 196,7 | 6,1 | 3,2 |
| Colza | 174,6 | 171,6 | 177,6 | 6,0 | 3,0 |
| Noix | 190,4 | 188,0 | 193,4 | 5,4 | 3,0 |
| Maïs | 191,4 | 186,8 | 193,7 | 6,9 | 2,3 |
| Olive | 191,5 | 189,1 | 193,7 | 4,6 | 2,2 |
| Ricin | 183,6 | 182,6 | 185,6 | 3,3 | 2,0 |
| Tournesol | 192,8 | 190,3 | 194,7 | 4,4 | 1,9 |
| Coco | 262,0 | 260,3 | 262,0 | 1,7 | 0 |
| Palmiste | 243,3 | 243,2 | 243,0 | 0 | 0 |

On remarquera que, dans le cas des graisses de coco et de palmiste l'indice de saponification « méthyl-baryte » ne diffère pas de celui qu'on obtient avec les solutions de potasse dans les alcools méthylique et éthylique. Ces deux graisses ont une composition particulière. Elles contiennent des acides gras de bas poids moléculaire (caproïque $C_6$ et caprylique $C_8$) dont les sels de baryum sont solubles. De ce fait, les conditions dans lesquelles la saponification s'opère sont différentes.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 243.

(*École Pratique des Hautes Études, Laboratoire des Oléagineux, 11, square Pétrarque, Paris, 16e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur trois composés hexacoordonnés de sélénium et de tellure : $[Br_6Se](NH_4)_2$, $[Cl_4(SO)_2Se](NH_4)_2$ et $[Cl_4(SO)_2Te](NH_4)_2$.* Note (*) de M. **Henri Garcia-Fernandez**, présentée par M. Paul Pascal.

Le séléniure d'azote $Se_4N_4$, ainsi que le tellurure $Te_4N_4$, réagissent à froid avec le chlorure de thionyle, $Cl_2SO$, en donnant deux composés cristallins nouveaux : $[Cl_4(SO)_2Se](NH_4)_2$ et $[Cl_4(SO)_2Te](NH_4)_2$. D'autre part, l'action du brome sur le séléniure d'azote donne le composé $[Br_6Se](NH_4)_2$ cristallisé. L'eau d'hydratation des réactifs joue dans ces réactions un rôle capital, fournissant l'hydrogène nécessaire à la formation du radical $NH_4$.

Le séléniure et le tellurure d'azote ont été jusqu'à présent des composés difficiles à obtenir à l'état pur; les méthodes de préparation connues donnaient souvent des rendements dérisoires. Si on ajoute à cela l'extrême danger qu'entraîne leur manipulation, on comprendra que l'étude des dérivés de ces deux composés a été à peine ébauchée.

La structure moléculaire du $Se_4N_4$ est probablement cyclique, tout comme celle de son homologue, le sulfure d'azote $S_4N_4$, celui-ci donne facilement des dérivés halogénés de type $S_4N_4X_4$ sans rupture du cycle. C'est en partant de ce fait que nous avons tenté les mêmes expériences d'halogénation avec $Se_4N_4$ et $Te_4N_4$.

La préparation du $Se_4N_4$ et du $Te_4N_4$ est à présent relativement aisée par réaction entre l'ammoniac liquéfié et le tétrabromure de sélénium, $Br_4Se$, ou le tétrabromure de tellure, $Br_4Te$, sous une pression de 45 kg/cm$^2$. Nous avons obtenu du $Se_4N_4$ pur, avec des rendements de l'ordre de 70 %. C'est la méthode de Jander [1] que nous avons appliquée, légèrement modifiée, à la préparation du tellurure d'azote.

Le $Se_4N_4$ se présente sous forme d'une poudre amorphe orange clair, le $Te_4N_4$ lui, est jaune citron; ils sont extrêmement dangereux à manipuler à l'état sec, mais se conservent sans danger sous une couche d'eau distillée ou mieux, de chloroforme.

L'halogénation par le brome faiblement hydraté, en solution dans le chloroforme, transforme le $Se_4N_4$ en une poudre cristalline d'une éclatante couleur orange, dont la composition est la suivante :

$[Br_6Se](NH_4)_2$, calculé %, Br 80,60; Se 13,28; N 4,70; trouvé % (moy.), Br 80,34; Se 13,38; N 4,76.

C'est le composé déjà signalé par Muthmann en 1893 [2] et par Strecker et Claus en 1922 [3]. D'après ces deux derniers, la formation d'un tel composé à partir de $Se_4N_4$ et de brome ne se comprend pas tout d'abord très bien à cause de sa teneur en hydrogène, mais s'explique par la présence d'eau dans le brome utilisé. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{2}Se_4N_4 + 10\,Br + 4\,H_2O \rightarrow [Br_6Se](NH_4)_2\downarrow + Br_4Se + 2\,O_2\uparrow$$

Après réaction le $[Br_6Se](NH_4)_2$ insoluble dans le solvant se dépose au fond du ballon; le $Br_4Se$ formé et dissous dans le chloroforme est séparé

par décantation avec celui-ci. On lave les cristaux avec du chloroforme pur, on sèche, et on recristallise dans l'alcool méthylique pour obtenir des octaèdres quadratiques bien formés (*figure*, Q).

L'étude radiocristallographique révèle une maille élémentaire quadratique dont les paramètres sont :

$$a = 7,37 \pm 0,01 \quad \text{et} \quad c = 10,50 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

Le volume de la maille est de 570,3 Å³. La densité mesurée au micropicnomètre est $d_4^{20} = 3,15$ g/ml, elle concorde avec la densité théorique $d_x = 3,46$ calculée pour une maille contenant 2 mol.

L'action du chlorure de thionyle, $Cl_2SO$ transforme le séléniure et le tellurure d'azote en deux composés cristallins isomorphes dont voici la composition :

$[Cl_4(SO)_2Se]\,(NH_4)_2$, calculé %, Cl 40,1 ; Se 22,4; S 18,4; N 7,9; trouvé % (moy.), Cl 40,0; Se 21,6; S 17,5; N 7,48.

$[Cl_4(SO)_2Te]\,(NH_4)_2$, calculé %, Cl 35,3; Te 31,7; S 15,9; N 6,9; trouvé % (moy.), Cl 34,9; Te 31,5; S 16,0; N 6,79.

Même rôle ici de l'eau d'hydratation du chlorure de thionyle; les réactions s'accompagnent du dégagement de $SO_2$. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{2}\,Se_4N_4 + 4\,Cl_2SO + 4\,H_2O \rightarrow \underline{[Cl_4(SO)_2Se]\,(NH_4)_2}\searrow + Cl_4Se + 2\,SO_2\nearrow + O_2\nearrow$$

et de même pour la réaction avec le $Te_4N_4$.

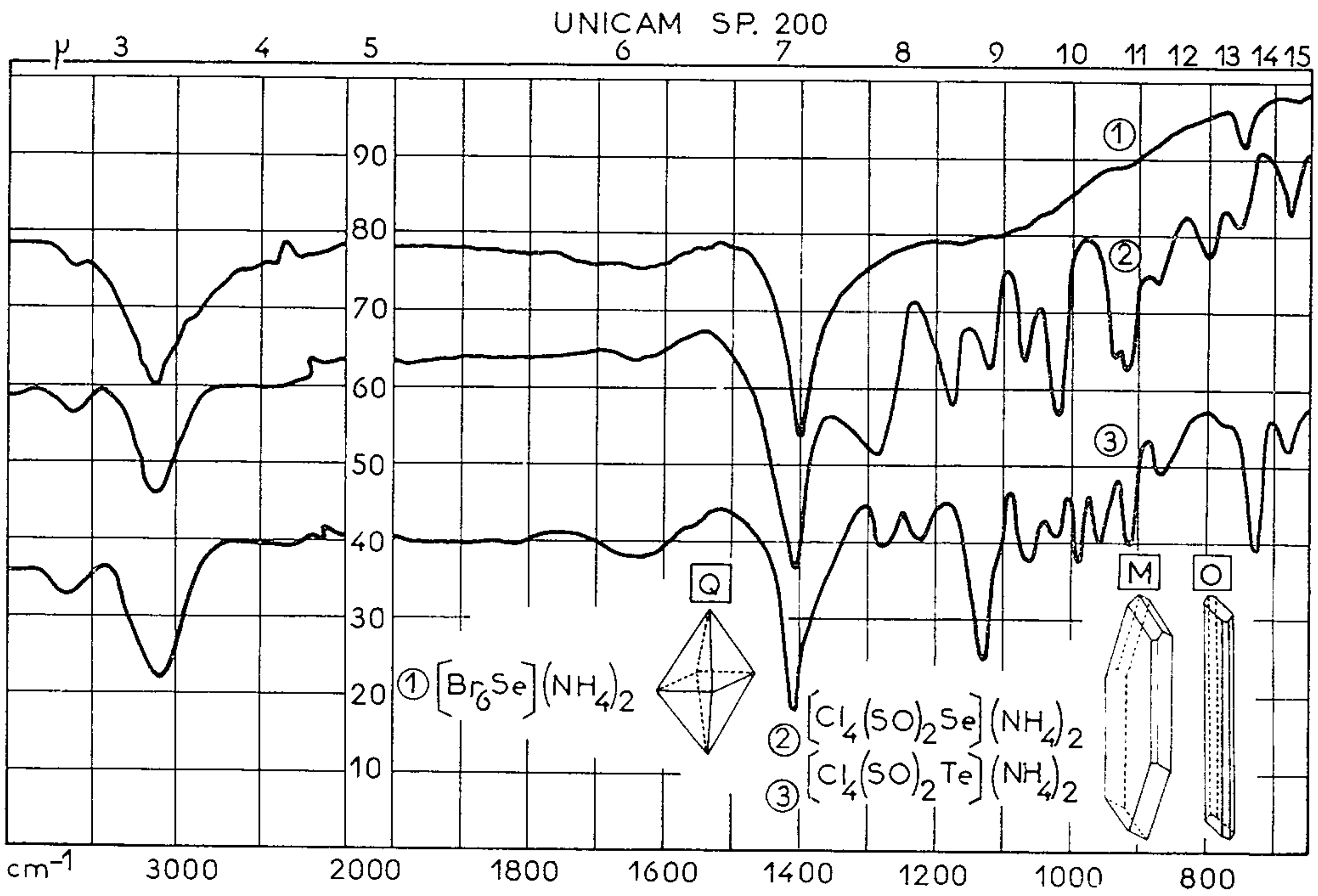
Ils cristallisent sous deux formes : en plaquettes monocliniques à contour hexagonal (*figure*) (M) qui atteignent souvent 2 à 3 mm; de couleur jaune clair pour le composé sélénié et jaune foncé pour le telluré; l'autre forme est *o*-rhombique, en aiguilles allongées suivant l'axe *c* (*figure*) (O).

Les caractéristiques des trois composés sont résumées dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I.

| | $[Br_6Se]\,(NH_4)_2$. | $[Cl_4(SO)_2Te]\,(NH_4)_2$. | | $[Cl_4(SO)_2Se]\,(NH_4)_2$. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Quadratique. | Monoclinique. | *o*-rhombique. | Monoclinique. | *o*-rhombique. |
| Paramètres (Å) | $a = 7,37$ | $a = 7,47$ | $a = 9,634$ | $a = 8,41$ | $a = 9,848$ |
| | - | $b = 17,79$ | $b = 17,431$ | $b = 17,91$ | $b = 16,179$ |
| | $c = 10,50$ | $c = 9,61$ | $c = 7,75$ | $c = 8,16$ | $c = 7,306$ |
| Volume de la maille (Å³) | V = 570,3 | V = 1240,6 | V = 1300,8 | V = 1192,5 | V = 1163,6 |
| Densité (gm/l) | | | | | |
| mesurée | $D_m = 3,51$ | $D_m = 2,110$ | $D_m = 2,05$ | $D_m = 1,90$ | $D_m = 1,99$ |
| calculée | $D_x = 3,460$ | $D_x = 2,126$ | $D_x = 2,027$ | $D_x = 1,940$ | $D_x = 1,977$ |
| Poids moléculaire | | | | | |
| calculé | 594,53 | 401,57 | 401,57 | 352,99 | 352,99 |
| trouvé | 602,30 | 408 | 402,30 | 359 | 355,46 |
| Nombre de molécules de la maille | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Groupe de symétrie | $I_{4/mmm}$ | $P\,2_{1/a}$ | - | $P\,2_{1/c}$ | - |

Leur spectre infra-rouge a été mesuré avec prisme de NaCl sur un appareil « Unicam S. P. 200 » à enregistrement automatique. Les cristaux finement pulvérisés ont été comprimés dans une matrice avec le KBr (méthode des pastilles) (*figure*).




Dans les trois diagrammes (*figure*) on peut identifier les bandes 3 030-3 300 et 1340-1480 cm⁻¹ de l'ion $NH_4^+$, de même les bandes 1040-1070 cm⁻¹ sont celles correspondant à l'absorption du groupement S=O qui manque évidemment dans le diagramme (¹). Les bandes avec maximums 670 et 915 cm⁻¹ correspondraient au groupement SN. Les bandes 760, 800 et 1176 cm⁻¹ sont attribuées au composé $[Cl_4(SO)_2Se](NH_4)_2$ tandis que les bandes 945, 909 et 1230 cm⁻¹ au composé $[Cl_4(SO)Te](NH_4)_2$. Les autres bandes présentes n'ont pu être identifiées avec certitude.

On remarque que l'halogénation de $Se_4N_4$ et de $Te_4N_4$ ne se fait pas comme dans le composé homologue $S_4N_4$; ce dernier, fixe quatre atomes d'halogène pour devenir $S_4N_4X_4$, sans rupture du cycle, le cycle s'ouvre ici et on ne trouve dans les composés obtenus que les maillons N-Se-N ou N-Te-N qui semblent particulièrement solides.

Nous continuons l'étude de ces composés en vue de préciser la structure de leurs molécules respectives.

(*) Séance du 17 février 1964.

(¹) J. JANDER et V. DOETSCH, *Ber.*, 93, 1960, p. 561.

(²) W. MUTHMANN et J. SCHAFER, *Ber.*, 26, 1893, p. 1008.

(³) W. STRECKER et L. CLAUS, *Ber.*, 56, 1922, p. 368.

(*Laboratoire d'Électrolyse, du C. N. R. S.
Section de Chimie et Laboratoire de Cristallographie appliquée
du C.N.R.S. à Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de l'oxyamidure et du thioamidure d'aluminium.* Note (*) de MM. **Alexandre Novak** et **Josik Portier**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude des spectres d'absorption infrarouge des composés $AlONH_2$ et $AlSNH_2$ obtenus par action de $NH_3$ sur AlOCl et AlSCl, montre que leur structure correspond respectivement à un oxyamidure et à un thioamidure d'aluminium. L'attribution des bandes du groupement $NH_2$ s'effectue par référence aux spectres de l'acétamide et de la thioacétamide.

P. Hagenmuller, J. Rouxel et leurs collaborateurs ont signalé la formation par action de l'ammoniac sur un oxyhalogénure ou un thiohalogénure d'aluminium de composés de formule brute $AlONH_2$ ou $AlSNH_2$. Une réaction analogue s'obtient avec l'ammoniac liquide à — 33°C ou en tube scellé à 20°C [1] :

$$AlOX\,(X = Cl, Br, I) + 2NH_3 \rightarrow AlONH_2 + NH_4X,$$
$$AlSX\,(X = Cl, Br, I) + 2NH_3 \rightarrow AlSNH_2 + NH_4X.$$

Les premières mesures d'absorption infrarouge, effectuées sur $AlONH_2$, laissaient apparaître un massif complexe vers 3 000 $cm^{-1}$. Elles pouvaient s'interpréter de trois façons différentes : formation d'une oxyamidure AlO ($NH_2$) avec liaison hydrogène entre l'oxygène et le groupement aminé, formation d'un hydroxyimidure Al (OH) (NH), légère hydrolyse de l'un ou l'autre des composés possibles par suite de la très grande hygroscopicité du produit étudié.

Ni la pyrolyse sous ammoniac, ni l'action à froid du gaz chlorhydrique ne permettait de trancher entre les formules AlO($NH_2$) et Al(OH) (NH) :

$$AlONH_2 \xrightarrow{NH_3} AlN + H_2O,$$
$$AlONH_2 + 4HCl \rightarrow AlCl_3 + NH_4Cl + H_2O.$$

Pour $AlSNH_2$, la dégradation thermique sous ammoniac à 150°C laissait le choix entre deux formules analogues AlS ($NH_2$) et Al(SH) (NH) :

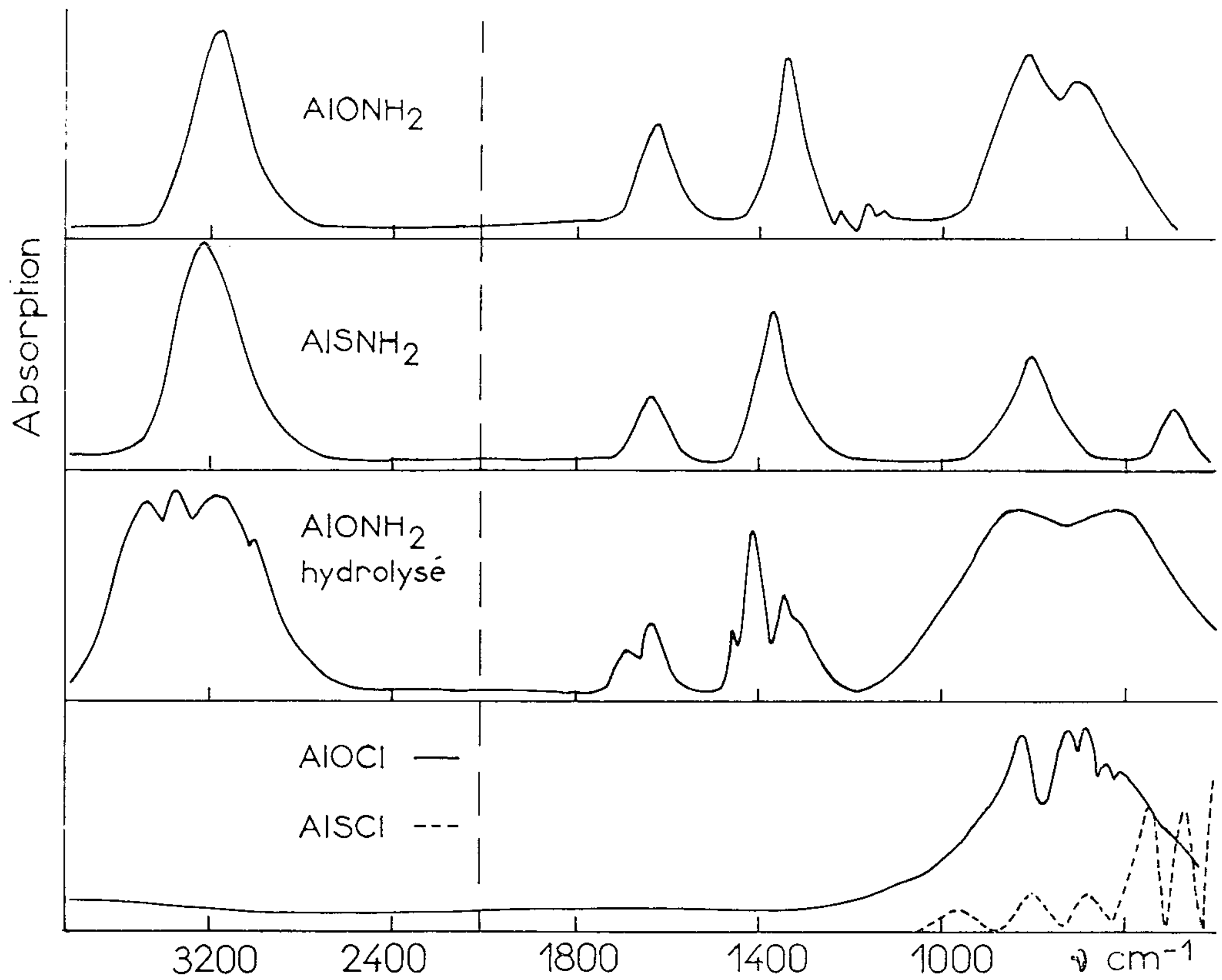
$$AlSNH_2 \xrightarrow{NH_3} AlN + H_2S.$$

L'action du gaz chlorhydrique à 20°C, marquée par l'apparition du thiochlorure, renforçait cependant l'hypothèse d'un thioamidure que le caractère faiblement électronégatif du soufre laissait également prévoir.

La possibilité d'obtenir $AlONH_2$ et $AlSNH_2$ à l'état de très grande pureté, grâce à une préparation en atmosphère rigoureusement sèche, nous a amenés, pour trancher entre les deux types de constitution, à reprendre l'étude par spectroscopie infrarouge.

La figure donne les spectres des deux composés et par référence ceux de l'oxychlorure, du thiochlorure et du composé obtenu par hydrolyse à

l'air de $AlONH_2$ auquel on peut attribuer sensiblement la formule AlO (OH). Les mesures ont été effectuées sur des poudres en suspension dans le nujol et l'hexachlorobutadiène. Les spectres ont été enregistrés avec des spectromètres « Perkin-Elmer 421 et 135 » équipés respectivement de deux réseaux et d'un prisme de KBr. Le domaine spectral exploré est compris entre 4 000 et 400 $cm^{-1}$.




Les spectres de $AlONH_2$ et de $AlSNH_2$ sont très voisins; ils présentent des bandes fortes situées respectivement vers 3150, 1605 et 1430 $cm^{-1}$ et vers 3 200, 1630 et 1350 $cm^{-1}$. Les spectres de AlOCl et de AlSCl montrent que ces bandes ne peuvent être attribuées aux vibrations Al-O ou Al-S; leur position exclut également une corrélation avec les vibrations Al-N. La bande située vers 1605 ou 1630 $cm^{-1}$ caractérise le groupement $NH_2$; elle est incompatible avec la présence d'un radical NH. On en conclura à l'existence d'un oxyamidure AlO ($NH_2$) et d'un thioamidure AlS ($NH_2$), au sein desquels les vibrations du groupe $NH_2$ ne diffèrent pas sensiblement.

L'hydrolyse à l'air modifie profondément les spectres; une partie des nouvelles bandes qui apparaissent vers 3 500-3 000 $cm^{-1}$ et vers 1700-1200 $cm^{-1}$ sont vraisemblablement dues au groupement OH.

Les bandes du groupement $NH_2$ ont été attribuées (tableau I) par référence aux spectres de l'acétamide et de la thioacétamide dont l'interpré-

tation a été donnée par Kutzelnigg et Mecke [2] et par Suzuki [[3], [4]]. Les spectres obtenus par ces auteurs sont très voisins des nôtres en ce qui concerne les bandes du groupe $NH_2$. Les deux bandes qui apparaissent dans la région 3 300-3 100 $cm^{-1}$ et qui étaient dues aux vibrations de valence $NH_2$ sont remplacées toutefois par une bande large et dissymétrique vers 3 200 $cm^{-1}$. L'attribution à une vibration de balancement hors du plan $\rho$ $NH_2$ de la bande obtenue vers 1350 $cm^{-1}$ est particulièrement intéressante du point de vue spectroscopique, la vibration correspondante dans les amides et les thioamides étant couplée avec une autre vibration [[3], [4]]. L'attribution à une vibration de balancement $\gamma$ $NH_2$ de la bande observée vers 800 $cm^{-1}$ est moins certaine étant donnée l'existence dans cette région de bandes d'absorption dans les spectres de AlOCl et de AlSCl.

TABLEAU I.

Les nombres d'onde sont en $cm^{-1}$. TF : très fort, F : fort, m : moyen.

| $AlONH_2$. | | $AlSNH_2$. | | $CH_3CONH_2$ [[2], [3]]. | | $CH_3CSNH_2$ [4]. | | Attribution [[2], [4]]. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 150 | TF | 3 200 | TF | 3 330 | TF | 3 290 | TF | $\nu_a$ ($NH_2$) |
| | | | | 3 165 | TF | 3 165 | TF | $\nu_s$ ($NH_2$) |
| 1 605 | m | 1 630 | m | 1 610 | F | 1 648 | F | $\delta$ ($NH_2$) |
| 1 340 | F | 1 350 | F | {1 404, 1 152} | F | 1 306 | F | $\rho$ ($NH_2$) |
| | | | | | | 1 030 | m | |
| 800 | TF | 780 | F | 800 | m | 709 | m | $\gamma$ ($NH_2$) |

Les fréquences des bandes du groupement $NH_2$ de l'oxyamidure et du thioamidure semblent indiquer l'existence de liaisons hydrogène qui seraient de même type pour les deux composés. La nature de ces liaisons hydrogène ne peut toutefois être précisée. On ne connaît pas encore, en effet, de spectres de composés semblables possédant un groupement $NH_2$ libre.

Ces constatations confirment que les composés obtenus sont effectivement un oxyamidure et un thioamidure d'aluminium.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) P. Hagenmuller, J. David, A. Colin et B. Le Neindre, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 323, 1963, p. 1-12.

([2]) W. Kutzelnigg et R. Mecke, *Spectrochem. Acta*, 18, 1962, p. 549.

([3]) I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1279.

([4]) I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1449.

*(Faculté des Sciences de Bordeaux, Services de Spectroscopie infrarouge et de Chimie minérale.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle série de spinelles soufrés, contenant des terres rares ou du scandium.* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Madeleine Patrie**, MM. **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Chaudron.

Les sulfures $L_2S_3$ d'ytterbium, de lutécium et de scandium forment des spinelles $ML_2S_4$ avec les sulfures MS de magnésium, de manganèse et de fer. Tous ont une structure de type normal. Le paramètre de position du soufre est déterminé pour chaque composé.

Les sulfures $L_2S_3$ des terres rares forment avec les sulfures MS de métaux divalents divers types de combinaisons, dont certaines ont fait l'objet de nos précédentes études [(1), (2)]. Nous décrirons ici une nouvelle série de composés $ML_2S_4$, formés entre les sulfures $L_2S_3$ d'ytterbium, de lutécium ou de scandium, et les sulfures MS de magnésium, de manganèse et de fer. La structure cristalline de ces composés appartient au type des spinelles.

La préparation des spinelles contenant du magnésium ou du manganèse, se fait par union directe des sulfures constituants, en ampoule scellée sous vide, ou dans un courant d'hydrogène sulfuré, vers 1200°C. Les spinelles contenant du fer sont obtenus en traitant à 1200°C par l'hydrogène sulfuré des proportions voulues de fer et de sulfure $L_2S_3$, puis en recuisant le mélange pulvérisé, comprimé en pastilles et placé dans des ampoules scellées.

L'existence de ces spinelles est localisée à la fin de la série des terres rares et au scandium, c'est-à-dire aux éléments L de la colonne III *a* dont les rayons ioniques sont les plus petits. Elle ne s'observe plus avec l'yttrium et l'erbium, de rayons supérieurs.

La formation de spinelles n'a plus lieu si l'on remplace les métaux M précédents par du calcium, du strontium, du baryum, du chrome ou du cobalt, pour lesquels les composés $ML_2S_4$ possèdent des types cristallins différents.

Les calculs des intensités des raies de diffraction de rayons X montrent que, dans tous les spinelles étudiés ici, la répartition des cations est normale. Les éléments des terres rares occupent donc les positions octaédriques, en accord avec leur coordinence habituelle égale à 6 (3). Les métaux M occupent les positions tétraédriques, ce qui empêche l'existence de ces spinelles pour les métaux M dont la coordinence dans les sulfures ne peut prendre la valeur 4, tels que les métaux alcalino-terreux.

Le tableau suivant donne la valeur du paramètre cristallin *a* et du paramètre de position *u* des ions soufre, ainsi que la masse volumique *d*.

La détermination du paramètre *a* est faite à 0,006 Å près à l'aide de diagrammes de rayons X en retour.

| | $a$ (Å). | $u$. | $d$ (g/ml). |
|---|---|---|---|
| $MgYb_2S_4$ | 10,957 | 0,377 | 5,04 |
| $MnYb_2S_4$ | 10,949 | 0,375 | 5,36 |
| $FeYb_2S_4$ | 10,838 | 0,377 | 5,52 |
| $MgLu_2S_4$ | 10,949 | 0,374 | 5,09 |
| $MnLu_2S_4$ | 10,921 | 0,373 | 5,44 |
| $FeLu_2S_4$ | 10,807 | 0,376 | 5,62 |
| $MgSc_2S_4$ | 10,627 | 0,383 | 2,68 |
| $MnSc_2S_4$ | 10,623 | 0,385 | 3,03 |
| $FeSc_2S_4$ | 10,525 | 0,383 | 3,12 |

Le paramètre de position $u$ est donné à $\pm$ 0,004 près. Il est calculé à l'aide du rapport des intensités des couples de raies 311/333-511 et 531/731-553. Ces intensités sont mesurées sur les diffractogrammes. On remarque que le paramètre $u$ garde la valeur moyenne 0,375 pour les spinelles d'ytterbium et de lutécium, et la valeur moyenne 0,384 pour les spinelles de scandium.

Pour tous ces spinelles, à l'exception des deux derniers, la présence de domaine d'homogénéité s'étendant en dehors de la composition stœchiométrique ne peut être mise en évidence, car les paramètres cristallins restent constants quand on change les proportions relatives des sulfures constituants MS et $L_2S_3$. Au contraire, dans les systèmes $MgS-Sc_2S_3$ et $MnS-Sc_2S_3$, on observe des variations appréciables du paramètre, dans la région plus riche en sulfure $Sc_2S_3$ que ne l'est la composition stœchiométrique. Ces solutions solides sont lacunaires en cations comme le prouve les mesures de densité. Elles sont peu étendues. Dans le système $MnS-Sc_2S_3$, le domaine d'homogénéité va de $Mn_{0,70}Sc_{2,20}S_4$ à $MnSc_2S_4$.

La formation de solutions solides avec le sulfure de scandium est à rapprocher du fait qu'il est le seul parmi les sulfures des éléments de la colonne III$a$ à posséder une structure du type $\zeta$ ([3]), dont on sait qu'elle se présente comme une surstructure d'un réseau cubique à faces centrées, ainsi que le spinelle. La structure cubique à faces centrées se retrouve par ailleurs avec les sulfures MnS et MgS.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) J. Flahaut, L. Domange et M. Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2048.
([2]) J. Flahaut, L. Domange et M. Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 159.
([3]) J. Flahaut, L. Domange et M. Guittard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1530.

(*Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude d'un sulfure double de bore et de manganèse.* Note (*) de MM. **Daniel Thomas** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

$B_2S_4Mn$ est préparé par chauffage de 900 à 1200° des sulfures de bore et de manganèse. C'est une poudre jaune, décomposée par l'eau en acide borique et sulfure de manganèse. La maille, orthorhombique : $a = 7,42$ Å, $b = 12,64$ Å, $c = 5,92$ Å, contient quatre molécules.

De nombreux travaux démontrent l'existence de composés ternaires par combinaison des sulfures du groupe III *b* et des sulfures de métaux mono- et divalents, à l'exception du sulfure de bore, vraisemblablement en raison des difficultés de sa préparation et de sa manipulation.

Dans une première étude ([1]), nous avons signalé l'existence de sulfures doubles de bore et des métaux suivants : Ag, $Cu_I$, $Mn_{II}$, Pb, Ca, Ba, obtenus par chauffage de 1000 à 1200° des mélanges de sulfures. Depuis, Hagenmuller et Chopin ([2]) ont étudié les thioborates de sodium, et Kamsu Kom, Flahaut et Domange ([3]) ont confirmé l'existence du sulfure double de bore et de $Cu_I$.

Le système $B_2S_3$-MnS est étudié systématiquement entre 900 et 1250° par chauffage en tubes de quartz scellés sous vide, de mélanges contenant de 13 à 100 % de MnS.

Le seul composé mis en évidence par analyse radiocristallographique a la composition $B_2S_3$, MnS soit $B_2S_4Mn$. Pour les mélanges riches en MnS, il n'est pas possible de déceler l'existence d'une solution solide par variation du paramètre de la phase MnS cubique à faces centrées. Pour les mélanges riches en $B_2S_3$, seul existe le sulfure double, l'excès de sulfure de bore se sublime sur les parois du tube scellé.

Le remplacement du sulfure de bore par le mélange 2B + 3S conduit à des résultats identiques. L'analyse thermique différentielle sous vide des mélanges 2 B + 3 S + MnS montre d'abord la formation du sulfure de bore à 570°, la combinaison en sulfure double ne s'opérant à une vitesse appréciable qu'au-dessus de 1000°.

Le sulfure double $B_2S_3$, MnS se présente sous forme d'un culot fondu noir qui donne par broyage une poudre jaune. Il est stable à l'air mais détruit lentement par l'eau avec formation d'une solution d'acide borique et d'un résidu de sulfure de manganèse vert.

Par recuit à 1000°, des monocristaux prennent naissance par sublimation et se présentent sous forme de lamelles très fines, rectangulaires, à l'éclat métallique.

L'étude cristallographique n'a pu être menée à bien par la seule méthode des poudres, l'existence de lamelles bidimensionnelles laissant présager

une maille fortement allongée, ce qui rend difficile l'attribution d'indices aux raies du diagramme D. S.

Le monocristal est orienté par la méthode de Laue en retour, en utilisant le rayonnement polychromatique d'une anticathode de cuivre. Lorsque le plan de la lamelle est perpendiculaire au faisceau de rayons X, le diagramme révèle la symétrie orthorhombique : les deux grandes dimensions sont parallèles aux axes [100] et [001].

La mesure des distances entre les strates sur les clichés de cristal tournant autour des axes [100] et [001] permet une première estimation des paramètres suivant ces axes. La faible épaisseur de la lamelle (quelques centièmes de millimètre) interdit une orientation précise de l'axe [010]. Le paramètre $b$ a donc été déterminé par une exploration systématique des sections du réseau réciproque perpendiculaires aux axes $a$ et $c$, au moyen de clichés de cristal oscillant. La zone explorée s'étend sur 90°, par oscillation de 15°, les ambiguïtés sont levées par des oscillations de 5°.

La mesure précise des paramètres a été faite avec le rayonnement $K_\alpha$ du cuivre :

— pour $a$ et $b$ sur un cliché de cristal oscillant faisant apparaître les taches (8,0,0) et (0,10,0);

— pour $c$ sur un cliché faisant apparaître la tâche (0,0,4).

Le film a été étalonné en remplaçant le monocristal par un échantillon polycristallin de NaCl.

Les paramètres sont les suivants :

$$\left.\begin{array}{r} a = 7{,}42 \pm 0{,}01\ \text{Å} \\ b = 12{,}64 \pm 0{,}01\ \text{Å} \\ c = 5{,}92 \pm 0{,}01\ \text{Å} \end{array}\right\} \begin{array}{l} a : b : c = 0{,}5870 : 1 : 0{,}4683. \\ \text{Volume de la maille } V = 555{,}2\ \text{Å}^3 \end{array}$$

La densité macroscopique $d = 2{,}50$ g/ml indique 4 mol de $B_2S_4Mn$ par maille.

La connaissance des paramètres permet l'indexation du diagramme de poudre.

| I. | h k l. | $d_{tr}$ (Å). | $d_{cal}$ (Å). | I. | h k l. | $d_{tr}$ (Å). | $d_{cal}$ (Å). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| tf..... | 0 2 0 | 6,311 | 6,320 | TF... | 2 2 1 | 2,818 | 2,815 |
| f..... | 0 1 1 | 5,352 | 5,361 | F..... | 0 4 1 | 2,794 | 2,788 |
| f..... | 1 2 0 | 4,810 | 4,812 | f..... | 1 1 2 | 2,688 | 2,687 |
| f..... | 1 0 1 | 4,617 | 4,628 | f..... | 1 2 2 | 2,523 | 2,521 |
| F..... | 1 1 1 | 4,350 | 4,345 | tf..... | 0 5 1 | 2,328 | 2,325 |
| f..... | { 1 2 1 / 2 0 0 } | 3,723 | { 3,734 / 3,711 } | f..... | 3 1 1 | 2,245 | 2,246 |
| | | | | tf..... | 1 5 1 | 2,220 | 2,219 |
| F..... | 0 3 1 | 3,437 | 3,433 | TF... | 2 2 2 | 2,176 | 2,173 |
| F..... | 1 3 1 | 3,118 | 3,115 | tf..... | 0 4 2 | 2,162 | 2,160 |
| F..... | 2 1 1 | 3,051 | 3,051 | f..... | 1 4 2 | 2,076 | 2,074 |

*En conclusion*, le sulfure de bore et le sulfure de manganèse se combinent dans la proportion 1/1 pour des concentrations en sulfure de manganèse

supérieures à 13 %. Le composé $B_2S_3$, MnS ou $B_2S_4Mn$, de symétrie orthorhombique, est stable à l'air mais détruit par l'eau avec formation d'acide borique et de sulfure de manganèse, ce qui lui confère le caractère de sulfure double.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) D. Thomas et G. Tridot, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1963, p. 1131.
(2) P. Hagenmuller et F. Chopin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5578.
(3) J. Kamsu Kom, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3919.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des acides fluorénone carboxyliques-1 ; Étude de l'acide diméthoxy-6.7-fluorénone carboxylique-1*. Note (*) de

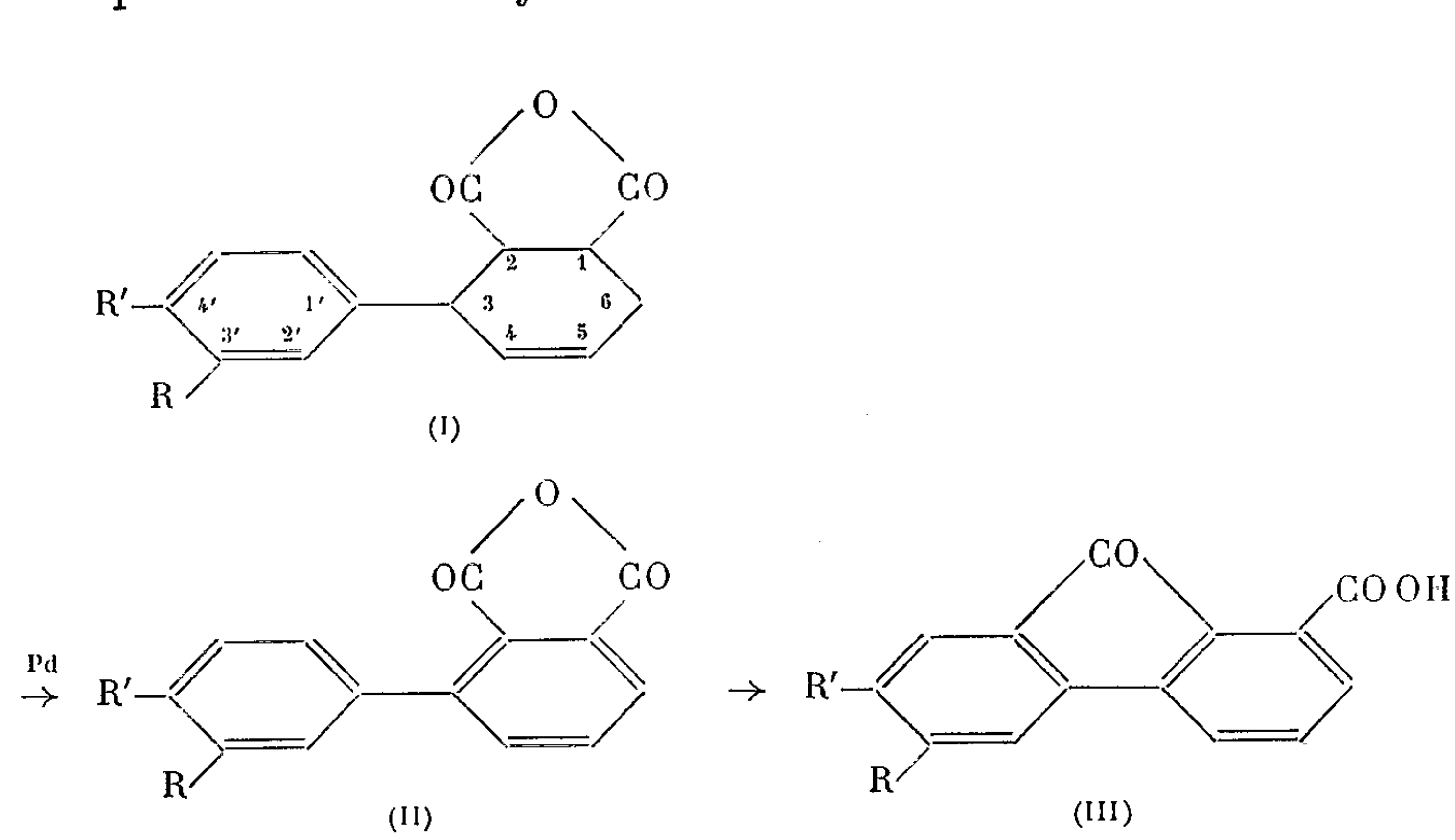
M. **Raymond Quelet**, Mme **Raymonde Dran** et M. **Gabor Lukacs**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide diméthoxy-6.7 fluorénone carboxylique-1 est obtenu avec un rendement de 90 % par cyclisation (sur acide polyphosphorique) de l'anhydride (diméthoxy-3'.4' phényl)-3 phtalique obtenu lui-même par déshydrogénation catalytique du produit résultant de l'addition de l'anhydride maléique sur le diméthoxy-3.4 phényl butadiène. La même cyclisation qui est réalisable avec l'anhydride phényl-3 phtalique lui-même est susceptible d'être largement généralisée.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que les acides tétrahydro-1.2.3.6 aryl-3 phtaliques ou leurs anhydrides résultant de l'addition de l'anhydride maléique sur les arylbutadiènes étaient cyclisés en acides tétrahydro-1.2.4*a*.9*a* fluorénone carboxyliques-1 sous l'action de $H_2SO_4$ concentré ou de l'acide polyphosphorique.

Parmi les réactions susceptibles d'être réalisées à partir des composés ainsi obtenus, nous avions envisagé leur déshydrogénation conduisant aux acides fluorénone carboxylique-1 qui, si l'on excepte le premier terme, sont peu connus et d'un accès difficile. Les essais effectués dans cette voie ayant donné des résultats négatifs, nous avons été conduits à déshydrogéner les anhydrides tétrahydrophtaliques (I) avant de les cycliser.

Cette déshydrogénation s'effectue sans difficultés par chauffage sur charbon palladié dans le xylène bouillant et nous avons constaté que les



anhydrides aryl-3 phtaliques (II) ou les diacides correspondants se cyclisent dans de bien meilleures conditions que leurs dérivés tétra ou hexahydrogénés pour donner les acides fluorénone carboxyliques-1 (III).

La préparation de l'acide fluorénone carboxylique-1 lui-même (III, R = R' = H) a pu être ainsi réalisée par chauffage à 65° dans $H_2SO_4$ concentré de l'anhydride phényl-3 phtalique (Rdt 30 %). Dans ce cas particulier, cette synthèse ne présente pas d'intérêt pratique, car l'acide fluorénone carboxylique-1 s'obtient dans de bonnes conditions par oxydation du fluoranthène [2]; elle permet, par contre, d'accéder facilement aux acides substitués sur le deuxième noyau et, en particulier, à l'acide diméthoxy-6.7 carboxylique-1 (III, R = R' = $OCH_3$) qui fait l'objet de l'étude suivante.

*Anhydride (diméthoxy-3'.4' phényl)-3 phtalique* (II, R = R' = $OCH_3$). — On part de l'anhydride tétrahydro-1.2.3.6 (diméthoxy-3.4' phényl)-3 phtalique (I, R = R' = $OCH_3$) obtenu par la méthode de R. T. Arnold et E. C. Coyner [(1), (3)]. La déshydrogénation s'effectue en chauffant 10 g d'anhydride dans 150 ml de xylène bouillant en présence de 1 g de charbon palladié à 5 %, pendant 10 h dans un courant d'azote. La solution, filtrée à chaud, laisse déposer pas refroidissement 6 g d'anhydride déshydrogéné; par distillation du xylène on récupère environ 3 g du produit initial. Après recristallisation dans le benzène, l'anhydride (diméthoxy-3'.4' phényl)-3 phtalique se présente sous forme de cristaux jaune vif, F 188°.

*Analyse* : $C_{16}H_{12}O_5$, calculé %, C 67,60; H 4,26; trouvé %, C 67,84; H 4,55.

Chauffé dans l'alcool en présence d'un peu d'acide sulfurique, l'anhydride fournit le *diester éthylique de l'acide (diméthoxy-3'.4' phényl)-3 phtalique* ($C_{20}H_{22}O_6$), F 160° qui donne à l'analyse les résultats suivants : calculé %, C 67,02; H 6,19; trouvé %, C 66,82; H 6,30.

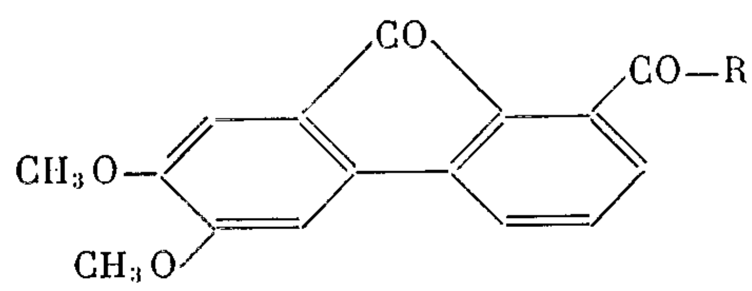
Traité par l'hydrazine, ce diester a donné le *dihydrazide* correspondant, ($C_{16}H_{18}O_4N_4$) cristaux incolores (eau), F 278°.

*Analyse du dihydrazide* : calculé %, C 58,17; H 5,49; N 16,96; trouvé %, C 57,79; H 6,14; N 16,92.

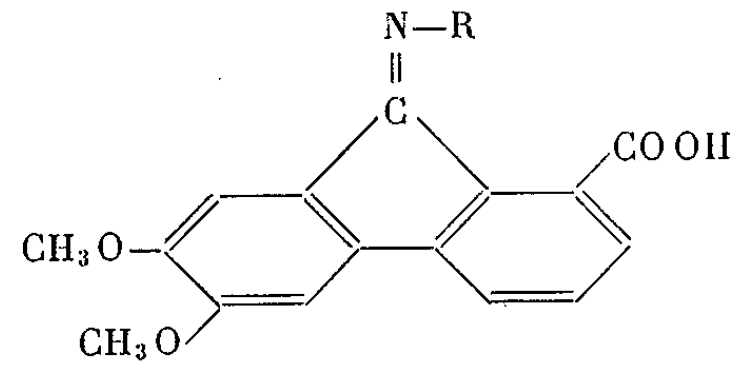
*Acide diméthoxy-6.7 fluorénone carboxylique-1* (III, R = R' = $OCH_3$). — La cyclisation de l'anhydride (diméthoxy-3'.4' phényl)-3 phtalique s'effectue en le chauffant à 60° pendant 15 mn avec 10 parties d'acide polyphosphorique. On verse sur de la glace et l'on recristallise le produit qui a précipité en le dissolvant dans l'acide acétique, cristaux rouge foncé, F 256° (Rdt > 90 %).

*Analyse* : $C_{16}H_{12}O_5$, calculé %, C 67,60; H 4,26; trouvé %, C 67,22; H 4,50.

Un certain nombre de dérivés correspondant aux formules suivantes ont été préparés.



(IV)



(V)

| Formule développée. | | Formule brute. | Dérivé. | F (°C). | Coloration. | Analyse. Calculé %. | | | Analyse. Trouvé %. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N° | R. | | | | | C. | H. | N. | C. | H. | N. |
| IV*a* | Cl | $C_{16}H_{11}O_4Cl$ | Chlorure | 175 | Jaune | – | – | – | – | – | – |
| IV*b* | $OCH_3$ | $C_{17}H_{14}O_5$ | Ester méthyl. | 149 | Orangé | 68,44 | 4,73 | – | 68,32 | 5,01 | – |
| IV*c* | $NH_2$ | $C_{16}H_{13}O_4N$ | Amide | 240 | » | 67,8 | 4,63 | 4,95 | 67,49 | 5,00 | 5,18 |
| IV*d* | $NH—C_6H_5$ | $C_{22}H_{17}O_4N$ | Anilide | 242 | » | 73,52 | 4,67 | 3,90 | 73,08 | 5,01 | 4,06 |
| V*a* | OH | $C_{16}H_{13}O_5N$ | Oxime | 262 | Jaune | 64,20 | 4,38 | 4,68 | 63,84 | 4,56 | 4,93 |
| V*b* | $NH—C_6H_5$ | $C_{22}H_{18}O_4N$ | Phényl-hydrazone | 225 | » | – | – | 8,91 | – | – | 9,50 |

(*) Séance du 24 février 1964.


(1) R. Quelet, R. Dran et G. Lukacs, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1826.

(2) Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2174.

(3) R. T. Arnold et E. C. Coyner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1542.


*(Laboratoire de Chimie organique II de la Faculté des Sciences de Paris.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation basique du méthylène-2 bicyclo* [2.2.1] *heptane*. Note (*) de MM. **Michel Blanchard**, **Michel Guisnet** et **Raymond Maurel**, présentée par M. Paul Pascal.

Le méthylène-2 bicyclo [2.2.1] heptane traité par un catalyseur basique donne le méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-2 attendu, mais aussi le méthyl-1 tricyclo [2.2.1.0$^{2,6}$] heptane, réaction analogue à la racémisation de la camphénylone.

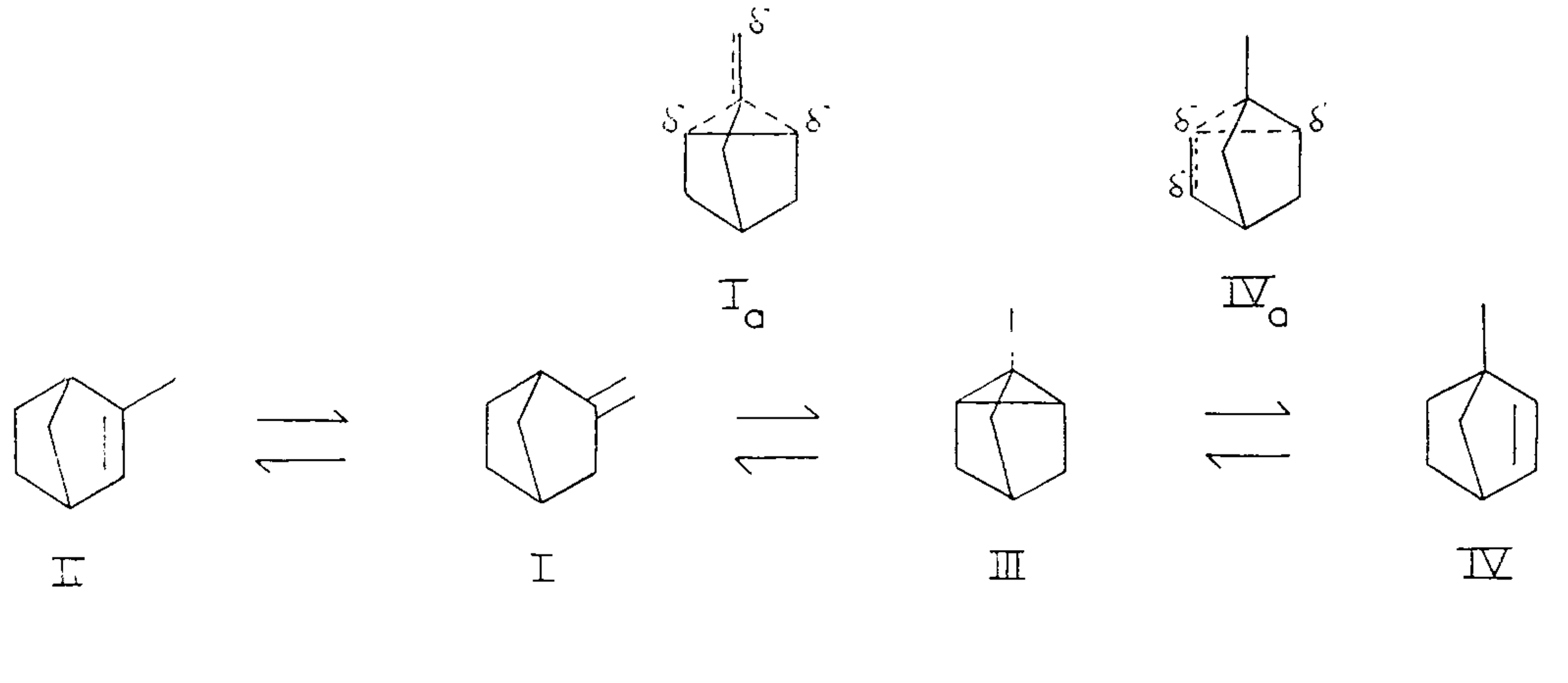
Dans le cadre d'études en cours sur l'isomérisation des oléfines, nous avons étudié le comportement du méthylène-2 bicyclo [2.2.1] heptane (I) sur le « benzyl-sodium » de Pines ([1]) qui, au contraire des catalyseurs acides, est réputé ne pas provoquer d'isomérisation squelettale : on doit s'attendre à obtenir exclusivement le méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-2 (II).

Avec ce catalyseur, à l'autoclave, à 170°C, (I) est transformé rapidement en (II) qui a été isolé par distillation et identifié par comparaison de son spectre infrarouge avec celui d'un échantillon obtenu précédemment ([2]). L'équilibre (I) ⇌ (II), atteint après 24 h, s'établit à 20 % de (II) environ. Cette faible proportion de l'isomère à double liaison endocyclique, n'est pas inattendue : on sait que la double liaison y est très tendue ([3]); certains auteurs ([4]) laissent même entendre que l'équilibre serait totalement déplacé vers (I).

Parallèlement, il se forme lentement (5 % après 400 h) un troisième hydrocarbure, qui ne s'hydrogène pas sur platine à froid, et que nous avons purifié par distillation. Nous lui attribuons la structure du méthyl-1 tricyclo [2.2.1.0$^{2,6}$] heptane (III) d'après son temps de rétention en chromatographie et son spectre infrarouge [([2]), ([5])].

A température plus élevée (230 et 280°C), apparaît en très faible quantité une oléfine dont le temps de rétention est celui du méthyl-1 bicyclo [2.2.1] heptène-2 (IV).

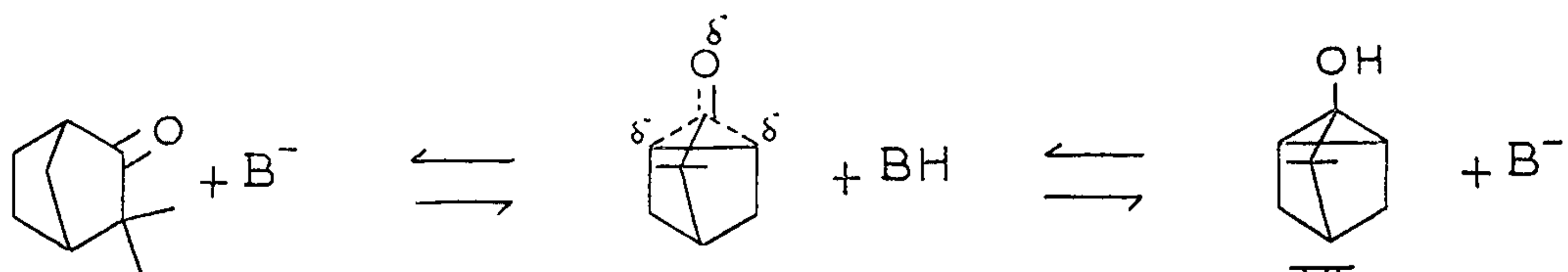
La concentration de l'hydrocarbure (III) passe par un maximum en fonction du temps (10 % après 24 h à 230°C).



Après 100 h à 280°C ou 200 h à 230°C, on ne retire qu'un mélange d'hydrocarbures saturés : *endo*- et *exo*-méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane avec 5 à 10 % de méthyl-1 bicyclo [2.2.1] heptane, sans doute par suite de transfert d'hydrogène.

La formation de (III) et (IV), premier exemple d'isomérisation squelettale sur catalyseurs basiques, ne peut s'expliquer que par une attaque des atomes d'hydrogène en position β par rapport à la double liaison. (I) donne ainsi le carbanion « homoallylique » (I *a*).

Une réaction analogue se produit lors de la racémisation de la camphénylone (V) à 200°C sous l'effet du tertio-butylate de potassium ([6]); mais l' « homoénol » (VI) qui serait l'analogue de (III) ne semble pas avoir été isolé.




V VI

Il est naturel d'admettre que cette réaction est réversible, et que le catalyseur basique est capable de mobiliser les atomes d'hydrogène situés en α d'un cycle à trois chaînons pour donner par exemple le carbanion (IV *a*) qui explique la formation de (IV) à partir de (III).

(*) Séance du 24 février 1964.


([1]) H. Pines et H. E. Eschinazi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6314.
([2]) M. Blanchard, *Thèse*, Lille, 1961.
([3]) P. von Ragué Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1700.
([4]) K. Alder et J. Ache, *Ber.*, 95, 1962, p. 511.
([5]) H. Krieger, *Suomen Kemistilehti*, B 35, 1962, p. 136.
([6]) A. Nickon et J. L. Lambert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4604.



(*Laboratoire de Chimie appliquée*
et *Laboratoire de Chimie générale*
*de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le comportement spécial des sels de diazonium de l'amino-9 phényl-10 anthracène. Obtention du premier azoïque bis-mésoanthracénique : l'azo-9 phényl-10 anthracène* [1]. Note [*] de MM. **Jean Rigaudy** et **Jacques Barcelo**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le cation diazonium I, correspondant à la mésophénylanthranylamine II, conduit normalement par réduction à l'azo-9 phényl-10 anthracène XII. Par contre, il se distingue des cations diazonium ordinaires par sa décomposition en présence d'eau ou des alcools qui aboutit principalement à des azines dérivant de la phénylhydroxyanthrone. Ce comportement anormal s'explique par la considération de ses structures limites, qui l'apparentent simultanément à l'ion triphénylcarbénium et à un diazoalcane.

Le cation diazonium I, que nous avons récemment obtenu à partir de la mésophénylanthranylamine II [2] est actuellement le seul composé de ce genre qu'on connaisse qui porte la fonction diazonium en méso d'un noyau anthracénique. Il doit posséder, de ce fait, une répartition électronique particulière car, à côté des structures limites habituelles, I*a* et I*b*, on peut s'attendre à une contribution non négligeable des formes dihydroanthracéniques, I*c* et I*d*, qui l'apparentent en même temps au cation triphénylcarbénium et à un diazoalcane, tel que le diphényldiazométhane. Il était par suite souhaitable d'étudier les propriétés du chlorure du cation diazonium I, que nous préparons par action de l'oxyde azotique NO sur le chlorhydrate de II [2].

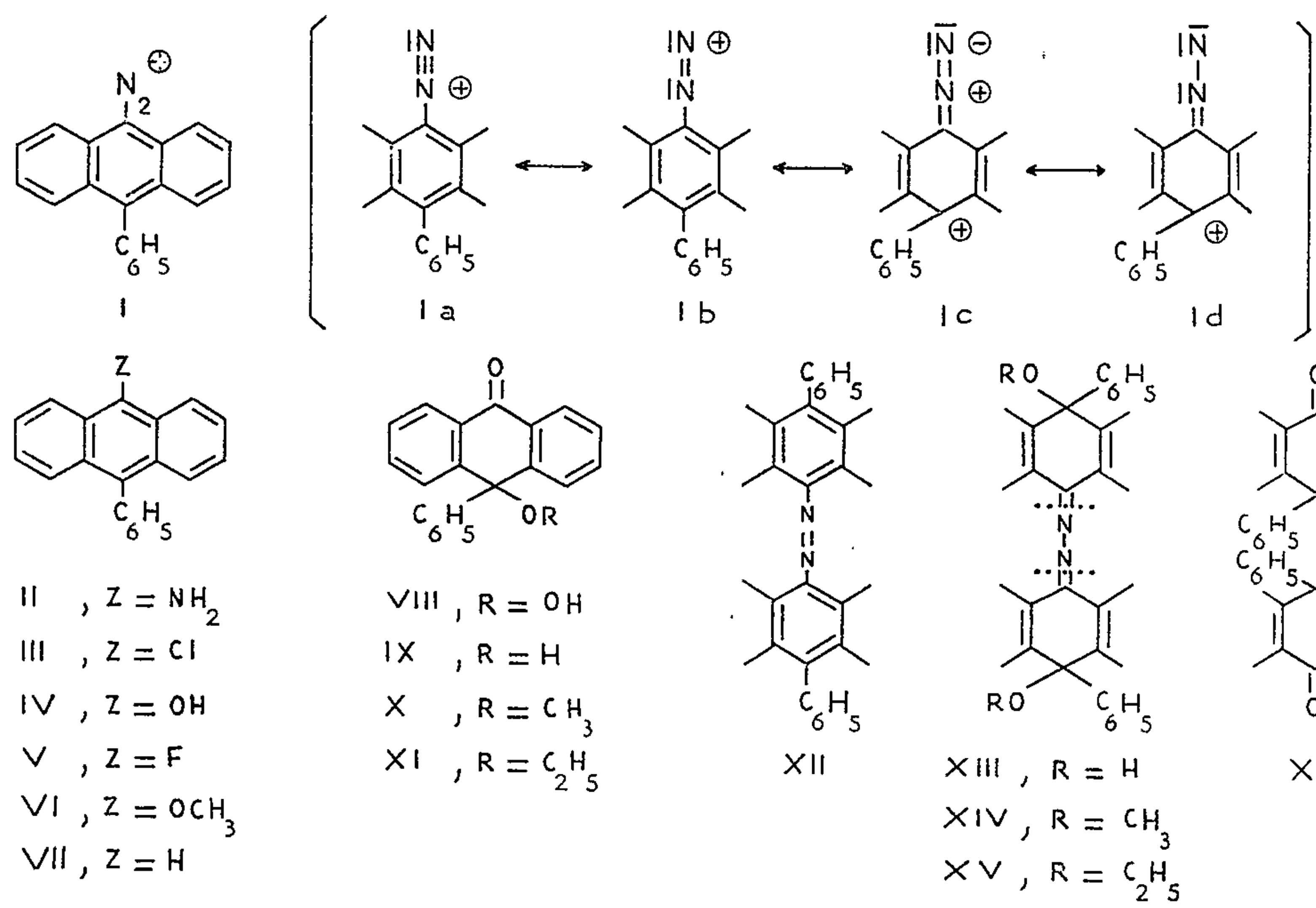
Nous avons trouvé tout d'abord, un premier groupe de transformations qui sont classiques en série benzénique. A ce groupe appartiennent la copulation déjà signalée [2] et la réaction d'une solution de CuCl dans HCl aqueux selon Sandmeyer, qui conduit au chloro-9 phényl-10 anthracène, III, $C_{20}H_{13}Cl$, $F_{inst}$ 173°, déjà connu [3]. Il se forme en outre, en faible quantité, dans cette dernière réaction, un composé nouveau en cristaux violacés, qui a pu être préparé avantageusement (Rdt 75 %) par réduction du sel de diazonium au moyen de l'hydroxyde cuivreux en suspension aqueuse; il s'agit de l'azo-9 phényl-10 anthracène, XII, $C_{40}H_{26}N_2$, $F_{inst}$ 285° puis 300-301°, premier azoïque bis-mésoanthracénique à être décrit.

L'hydrolyse du chlorure de diazonium par une brève ébullition dans $H_2SO_4$ à 40 % semble à classer également dans les réactions normales bien que nous n'en ayons pas retiré le phénylanthranol, IV, lui-même. Elle conduit en effet à un mélange complexe dans lequel dominent les produits d'autoxydation du phénylanthranol : l'hydroperoxyde VIII et le peroxyde XVI de mésophénylanthronyle [4], à côté de traces de phényl-9 anthracène, VII, et de phénylhydroxyanthrone IX qui peut provenir d'une décomposition de VIII.

Le fluoborate du cation I [*voir* [2]], subit de même une décomposition thermique normale et donne ainsi un composé qui n'était pas connu : le fluoro-9 phényl-10 anthracène, V, $C_{20}H_{13}F$, en aiguilles faiblement jaunes à fluorescence bleue, $F_{inst}$ 181°.

Par contre les décompositions du chlorure de diazonium dans l'eau pure et dans les alcools, à température ordinaire, constituent une seconde catégorie de réactions qui s'écartent du cours habituel.

Il suffit de dissoudre le chlorure de diazonium dans l'eau pure et d'abandonner la solution à l'obscurité pour que se dépose rapidement un précipité floconneux constitué essentiellement d'azine XIII de la phénylhydroxyanthrone, $C_{40}H_{28}O_2N_2$ en cristaux jaune pâle, $F_{inst}$ 290-291° (benzène-cyclohexane) à côté de laquelle on sépare, à l'aide de la chromatographie, de faibles quantités de phénylhydroxyanthrone IX, d'azoïque XII et de phénylanthracène VII.




Les alcools provoquent essentiellement une transformation du même genre et ne conduisent que très partiellement aux produits normaux : le phénylanthracène ou les éthers du phénylanthranol. Ainsi, après dissolution du chlorure de diazonium dans $CH_3OH$, observe-t-on un dégagement gazeux, en même temps qu'il se forme un précipité incolore, dont le constituant principal est l'azine XIV de la phényl-9 méthoxy-9 anthrone X (Rdt 37 %), $C_{42}H_{32}O_2N_2$, cristaux jaune très pâle, $F_{inst}$ 237-238° (par désolvatation des aiguilles jaunes, $F_{inst}$ 135-137° qu'on obtient par recristallisation dans le tétrahydrofuranne). De la solution restante, on isole par chromatographie un peu de méthoxy-9 phényl-10 anthracène VI (7 %) et des quantités notables de phényl-9 méthoxy-9 anthrone, X, (16 %) et de phénylanthracène, VII (16 %).

Le traitement du chlorure de diazonium par $C_2H_5OH$ aboutit de même principalement à l'azine XV de la phényl-9 éthoxy-9 anthrone XI (Rdt 58 %), $C_{44}H_{36}O_2N_2$, cristaux jaune très pâle, thermochromes, $F_{inst}$ 284°

(oxyde de butyle) à côté de laquelle nous n'avons séparé que du phényl-anthracène, VII (26 %).

La structure des azines devait pouvoir être établie par une double coupure hydrolytique en milieu acide fournissant 1 mol d'hydrazine et 2 mol. de phénylhydroxyanthrone IX, les fonctions éthers éventuellement présentes se trouvant de même hydrolysées. Effectivement, après abandon, à température ordinaire, des solutions d'azines dans $CH_3CO_2H$ contenant 5 % de HCl concentré, nous avons bien trouvé de la phényl-hydroxyanthrone et caractérisé de l'hydrazine par la formation d'azine du diméthylaminobenzaldéhyde ([5]). Toutefois, les rendements de ces hydrolyses ne dépassaient pas 45 % et l'on observait toujours la réduction simultanée d'une fraction importante (40-50 %) de l'azine de départ en azoïque XII. Nous avons vérifié par ailleurs que l'azine diméthoxylée XIV se trouvait réduite presque intégralement en azoïque XII lorsqu'on la traitait par du sodium (2 atomes) en suspension dans du benzène anhydre selon un procédé de réduction applicable aux éthers de quinols mésodi-hydroanthracéniques ([6]). Dans les hydrolyses, c'est l'hydrazine libérée qui devait jouer le rôle de réducteur et nous l'avons confirmé en effectuant la coupure de l'azine dihydroxylée XIII, en présence de *p*-diméthyl-aminobenzaldéhyde; dans ces conditions, il ne se formait plus que 23 % d'azoïque et le rendement en phénylhydroxyanthrone isolée s'élevait à 66 %, ce qui supprimait les derniers doutes pouvant subsister sur les structures.

Il faut ajouter que l'on passait quantitativement de l'azine dihy-droxylée XIII à l'azine diméthoxylée XIV par un bref chauffage au reflux du méthanol contenant quelques gouttes de HCl concentré.

L'obtention d'azines à partir du cation I par action de réactifs faiblement nucléophiles, tels que l'eau et les alcools s'explique fort bien par une contribution des structures limites I*c* et I*d*. Celles-ci mettent en évidence le caractère positif du carbone sur lequel se produit l'attaque qui doit conduire à un diazoalcane. Le passage ultérieur à une azine est à rapprocher du comportement du diphényldiazométhane qui subit sous l'effet des alcools, bien que moins facilement que I, une transformation analogue ([7]).

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 14.321 déposé le 30 juillet 1962 ouvert à la demande des auteurs le 17 février 1964.

([2]) J. Rigaudy et J. Barcelo, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1529.

([3]) J. Perronnet, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2138.

([4]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 804; J. Rigaudy, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1911.

([5]) M. Pesez et A. Petit, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 122.

([6]) W. E. Bachmann et J. M. Chemerda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1023.

([7]) H. Staudinger, E. Anthes et F. Pfenninger, *Ber.*, 49, 1916, p. 1928.

*(Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)*

MINÉRALOGIE. — *Étude de composés synthétiques de la famille des columbite-tantalite et tapiolite-mossite.* Note (*) de MM. **Jules Moreau** et **Gérald Tramasure**, présentée par M. Jean Wyart.

Afin de préciser les variations de composition ainsi que les différences structurales existant dans les séries colombite-tantalite et tapiolite-mossite, nous avons entrepris de synthétiser ces minéraux. Ces essais ont été réalisés soit par voie hydrothermale, soit en chauffant en proportions appropriées des mélanges d'oxydes : $Ta_2O_5$, $Nb_2O_5$, $Fe_2O_3$ et $Mn_2O_3$. Les produits obtenus ont été déterminés par rayons X : méthode Debye-Scherrer. Les premiers résultats obtenus, encore fragmentaires, permettent déjà de mieux comprendre certaines particularités encore inexpliquées, de ces familles de minéraux.

A. *Synthèse de la tapiolite.* — La synthèse de la tapiolite, $FeTa_2O_6$, a été réalisée par chauffage prolongé sous atmosphère d'azote d'un mélange de $Fe_2O_3$ et $Ta_2O_5$ en proportion 1 : 2. Les essais de synthèse effectués dans l'air n'ont jamais donné la tapiolite mais une phase dont le diagramme de poudre est très semblable à celui de $FeTa_2O_6$ avec cette différence que les réflexions *hkl* avec $l \neq 3n$ du diagramme de $FeTa_2O_6$ ne se retrouvent pas dans celui de la phase obtenue par chauffage dans l'air. Parmi ces réflexions, les plus importantes sont 002, 101, 112.

Que la phase obtenue par chauffage dans l'air soit $FeTaO_4$ dans lequel le fer est trivalent, et non une forme désordonnée de $FeTa_2O_6$ comme pourrait le faire supposer l'absence de certaines réflexions dans le diagramme des poudres, ceci est suggéré par les faits suivants : le chauffage dans l'air de $Fe_2O_3$ et $Ta_2O_5$ en proportion 1 : 1 donne uniquement la phase en question; le chauffage dans l'air des mêmes oxydes en proportion 1 : 2 donne toujours, quelle que soit la durée du chauffage, la même phase et les raies les plus fortes de $Ta_2O_5$; enfin, le chauffage d'un poids connu d'un mélange de $Fe_2O_3$ et $Ta_2O_5$ en proportion 1 : 1 a donné un produit final dont le poids est beaucoup plus proche de celui qui doit théoriquement être obtenu dans le cas où $FeTaO_4$ est formé, que de celui auquel on peut s'attendre lorsque $FeTa_2O_6$ est réalisé. Des monocristaux de $FeTaO_4$ ont pu, d'ailleurs, être synthétisés et sont actuellement à l'étude. Ces expériences montrent que les essais antérieurs réalisés par Byström, Hök et Mason ([1]) pour obtenir $FeTa_2O_6$ par chauffage dans l'air, n'ont en fait produit que $FeTaO_4$. Il convient de remarquer que les réflexions 002, 101, 112 qui distinguent $FeTa_2O_6$ de $FeTaO_4$ sont parfois de faible intensité dans les produits naturels, alors qu'elles sont toujours nettement visibles dans les produits de synthèse.

Le composé $FeTaO_4$ n'a jamais été trouvé dans la nature. Cependant C. O. Hutton ([2]) a décrit une variété de tapiolite dont le diagramme de

poudre est celui que nous avons obtenu pour $FeTaO_4$. Cette variété de tapiolite chauffée sous vide a donné un radiogramme identique à celui d'une tapiolite naturelle. En conséquence, il nous semble très possible que cette variété de tapiolite, décrite par Hutton et considérée par lui comme une forme désordonnée de tapiolite, soit en réalité une forme naturelle de $FeTaO_4$. Dans ce cas, on peut se demander pourquoi Hutton n'a pas observé, après chauffage, en plus des lignes de la tapiolite, celles de l'hématite : il est très probable que ceci soit dû au fait que Hutton a utilisé pour ses déterminations par rayons X la radiation cuivre et que l'hématite, d'ailleurs en très faible quantité, donne avec le cuivre un radiogramme particulièrement mauvais.

Dans les conditions choisies pour nos synthèses (T = 1000°C, $p$ = 1 atm), la tapiolite semble avoir un domaine de composition assez limité. Le niobium n'est presque pas soluble : pour des compositions plus riches en niobium que $Fe\,(Nb_{0,15}\,Ta_{0,85})_2O_6$, les diagrammes de poudre montrent toujours la coexistence de deux phases : tapiolite et colombite.

La solubilité du Mn est un peu plus grande : on peut atteindre la composition $(Fe_{0,6}\,Mn_{0,4})\,Ta_2O_6$. Cependant il est très probable que le domaine que nous avons obtenu pour la composition de la tapiolite soit trop restreint, surtout du côté niobium. Permingeat [3] rapporte, en effet, l'existence d'une tapiolite d'Angarf au Maroc dont la composition est $(Fe_{0,98}\,Mn_{00,1})\,(Ta_{0,64}\,Nb_{0,36})_2O_6$. Pour les compositions synthétisées, des mesures précises de maille nous permettent de considérer le rapport $c/a$ des tapiolites comme une caractéristique du pourcentage en manganèse.

Enfin, dans l'étude de la variation de la composition de la tapiolite il y a lieu de considérer également l'ambivalence du fer. Il est presque certain que tout le fer dans la tapiolite n'est pas nécessairement à l'état bivalent. Des calculs cristallochimiques analogues à ceux de Sasvari [4] confirment cette idée.

B. *Synthèse de la mangano-tantalite.* — La tantalite manganésifère $MnTa_2O_6$ a été réalisée en chauffant $Mn_2O_3$ et $Ta_2O_5$ en proportion 1 : 2 sous atmosphère d'azote et également dans l'air. Cependant, lorsque la durée de chauffage n'excède pas 4 h et que la température n'est pas trop élevée (800°C), on obtient une phase dont le diagramme de poudre est semblable à celui de l'ixiolite, niobo-tantalate stannifère, proche des colombo-tantalites, qui a été redécrit récemment par Nickel et coll. [5]; la même phase a été obtenue en cherchant à synthétiser $MnTa_2O_6$ en sels fondus. Nickel et coll. signalent que l'ixiolite chauffé dans l'air donne l'olovotantalite, autre niobotantalate stannifère, également très proche de la tantalite. La phase obtenue dans nos essais, après chauffage prolongé, devient, elle, identique à la manganotantalite. Il n'est pas encore facile d'interpréter ces résultats, mais nous pensons que dans la phase synthétisée à 800°C, le manganèse est encore à l'état trivalent car les raies fortes du pentoxyde de tantale se retrouvent dans le radiogramme. Il en

résulterait que la phase ainsi formée est $MnTaO_4$. Les rayons ioniques de $Mn^{3+}$ et $Sn^{4+}$ étant assez voisins, il n'est pas impossible que ces ions puissent jouer des rôles assez semblables dans la structure des tantalates, ce qui expliquerait la grande similitude entre les diagrammes de poudre de l'ixiolite et du produit que nous pensons être $MnTaO_4$.

Dans nos conditions de synthèse, nous ne sommes pas parvenus à solubiliser du fer dans $MnTa_2O_6$. Pour toutes les compositions comprises entre $(Fe_{0,6}\,Mn_{0,4})\ Ta_2O_6$ et $MnTa_2O_6$, deux phases ont toujours été décelées : la tapiolite d'une part et la manganotantalite d'autre part. Ceci ne correspond pas avec le résultat partiel de Turnock [*in* Nickel et coll. ([6])] qui a obtenu, en synthétisant $(Mn_{0,8}\,Fe_{0,2})\ Ta_2O_6$, une phase semblable à la wodginite, tantalate stannifère monoclinique, à rapprocher de la tantalite.

C. Les termes niobifères de la série colombite-tantalite sont également en cours d'étude. La situation du côté niobium apparaît aussi complexe que du côté tantale. Les résultats acquis jusqu'ici ne sont cependant pas encore suffisants pour suggérer une interprétation cohérente des phénomènes. Une synthèse hydrothermale nous a permis d'obtenir des monocristaux de $MnNb_2O_6$ et $(Mn_{0,75}\,Fe_{0,25})\ Nb_2O_6$ dont l'étude apportera peut-être des précisions nouvelles sur la structure de la colombite.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) BYSTRÖM, HÖK et MASON, *Ark. Kemi, Miner. Geologi*, 15 B, n° 4, 1941.
([2]) C. O. HUTTON, *Amer. Min.*, 43, 1958, p. 112.
([3]) F. PERMINGEAT, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 78, 1955, p. 123.
([4]) K. SASVARI, *Acta Chim. Hung.*, 33, 1962, p. 333.
([5]) E. H. NICKEL, ROWLAND et MC ADAM, *Amer. Min.*, 48, 1963, p. 961.
([6]) E. H. NICKEL, ROWLAND et MC ADAM, *Can. Min.*, 7, 1963, p. 390.

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Louvain.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur une modification de la maille cristalline de certaines couches métalliques obtenues par évaporation sous vide.* Note (*) de

MM. **Pierre Callon** et **Jacques Despujols**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons étudié des couches monocristallines de métaux déposés par condensation sous vide sur des halogénures chauffés et nous avons constaté par diffractométrie X une variation de la distance réticulaire des plans parallèles à la surface du support. Cette variation pourrait être due à des contraintes provoquées par les différences de dilatation du métal et du support. Un calcul a été fait dans ce sens.

Lors d'une étude de l'épitaxie de l'or sur des supports d'halogénures, nous avions constaté un changement d'aspect de la couche après sa préparation. Ce changement est caractérisé par le passage d'un aspect brillant à un aspect plus mat et se produit, soit accidentellement, soit sous l'effet d'un choc mécanique ou thermique.

En vue d'élucider ce phénomène, nous avons préparé des couches d'or par évaporation sous un vide de $10^{-5}$ mm de mercure sur des supports d'halogénures fraîchement clivés (NaCl, KBr, KI, KCl, LiF, $CaF_2$) et portés à différentes températures entre 20 et 400°C. Les couches obtenues, d'épaisseur variant de 500 à 3 000 Å, étaient pour la plupart monocristallines, présentant les orientations (100) et (111).

Les échantillons métalliques monocristallins ont d'abord été étudiés *in situ* à l'aide d'un diffractomètre à rayons X avant et après la transformation, obtenue en déposant sur la couche une goutte d'azote liquide. L'examen de ces couches avec un microscope optique nous a permis d'établir le lien entre la transformation et le changement d'aspect. Enfin, les couches décollées de leurs supports ont été étudiées au moyen d'un microscope électronique permettant la microdiffraction afin de contrôler leur homogénéité.

Le diffractomètre à rayons X Philips était équipé d'un compteur Geiger et d'un tube à anticathode de fer de façon à utiliser de grands angles de Bragg $\theta$ [$2\theta = 110°,6$ pour les plans (222) et $2\theta = 143°,4$ pour les plans (100) de l'or]. Pour quelques échantillons nous avons procédé par comptage point par point, pour les autres par enregistrement. Les raies obtenues étaient larges si bien que l'erreur absolue totale sur la position des maximums était $\Delta\theta = \pm 0°,05$ bien que la précision du goniomètre assure la lecture des angles à $\pm 0°,01$ près.

Nous avons bien constaté pour tous les échantillons une différence entre les angles de Bragg $\theta_1$ et $\theta_2$ mesurés avant et après transformation [1].

Pour des couches d'or déposées sur KBr, les résultats suivants ont été obtenus :

| Température (°C)... | 20. | 100. | 200. | 350. | 400. |
|---|---|---|---|---|---|
| Orientation.............. | - | (111) | (111) | (100) | (100) |
| $\left(\frac{\Delta d}{d} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\text{tg}\,\theta_2}\right).10^3$...... | 0 | $+2,1 \pm 0,7$ | $+2,1 \pm 0,7$ | $+2,8 \pm 0,4$ | $+3,1 \pm 0,4$ |

L'angle $\theta_2$ est égal, aux erreurs d'expérience près, à la valeur théorique $\theta_0$ correspondant au métal massif pur.

Des résultats du même ordre ont été obtenus avec NaCl, KI et KCl. Avec LiF et $CaF_2$, les couches d'or obtenues avaient, en général, une orientation (111), l'angle $\theta$ mesuré étant inférieur à $\theta_0$; aucune transformation n'a été constatée. Nous avons donc évalué, dans ce cas, l'augmentation relative de distance réticulaire à l'aide de la différence $(\theta_0 - \theta)$. Dans tous les cas, nous avons constaté que $\Delta d/d$ reste approximativement constant en fonction de la température à partir d'une certaine température que nous appellerons $t_c$.

Ces différents résultats nous ont conduits à envisager l'hypothèse de l'existence de contraintes d'origine thermique prenant naissance lors de la préparation des couches épitaxiques.

Si nous considérons une couche métallique soumise à des contraintes latérales, la théorie de l'élasticité nous fournit immédiatement la valeur du « déplacement relatif » dans la direction normale aux contraintes. Pour le système cubique et pour des directions normales aux plans (100) et (111), nous trouvons

$$\frac{\Delta d_{100}}{d_{100}} = \frac{2S_{12}}{S_{11}+S_{12}} e_{xx} \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta d_{111}}{d_{111}} = \frac{2(S_{11}+2S_{12}) - S_{44}}{2(S_{11}+2S_{12}) + \frac{S_{44}}{2}} e_{xx},$$

$e_{xx}$ étant le « déplacement relatif » dans la direction des contraintes; $S_{11}$, $S_{12}$ et $S_{44}$ étant les constantes élastiques du matériau; les valeurs numériques sont données dans la littérature [2].

Dans les conditions de nos expériences, lors du refroidissement de l'échantillon sous vide, la couche métallique sera soumise à des contraintes si le support et le métal n'ont pas les mêmes coefficients de dilatation. La contraction ou la dilatation de la couche pourra s'exprimer par

$$e_{xx} = (\alpha_S - \alpha_M).(t_c - t_0),$$

où $\alpha_S$, coefficient de dilatation linéaire du support; $\alpha_M$, coefficient de dilatation linéaire du métal; $t_0$, température d'observation; $t_c$, température à partir de laquelle les contraintes restent constantes (pour l'or 100°).

A partir de cette hypothèse nous avons pu dresser le tableau suivant :

| Orientation... | (100). | | (111). | |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{\Delta d}{d}$ .......... | Exp. | Théor. | Exp. | Théor. |
| KBr.............. | $+3,0.10^{-3}$ | $+3,4.10^{-3}$ | $+2,1.10^{-3}$ | $+2,4.10^{-3}$ |
| KCl.............. | $+3,1$ » | $+3,5$ » | $+2,0$ » | $+2,6$ » |
| KI................ | $+3,1$ » | $+3,3$ » | (*) | $+2,3$ » |
| NaCl.............. | $+3,1$ » | $+3,5$ » | $+2,5.10^{-3}$ | $+2,6$ » |
| $CaF_2$.............. | (**) | (**) | $+2,0$ » | $+1,6$ » |
| LiF................ | (**) | (**) | $+0,8$ » | $+0,5$ » |

(*) Ce cas n'a pu être étudié expérimentalement par suite de la superposition des réflexions 222 de l'or et 600 de KI.

(**) Ces cas n'ont pas été étudiés expérimentalement.

Des expériences ont été également effectuées avec l'argent; en utilisant NaCl comme support, nous avons trouvé pour l'orientation (100)

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{exp}} = 3,2.10^{-3}$$

qu'il faut comparer à

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{th}} = 3,3.10^{-3} \qquad \text{pour} \quad t_c = 100^{\circ}\text{C}.$$

On peut constater que, aux erreurs d'expérience près, les résultats obtenus ne sont pas en contradiction avec l'hypothèse exprimée plus haut, à savoir que la variation de distance réticulaire de métaux évaporés sous vide sur monocristal peut être due à des contraintes d'ordre thermique provenant de la différence de dilatation des deux constituants du système.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) J. Despujols, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 837.

(2) R. F. S. Hearmon, *Rev. Mod. Phys.*, 18, 1946, p. 409.

(*Laboratoire de Chimie physique*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE DYNAMIQUE. — *Les couloirs algériens de sécurité anti-sismique.* Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'Algérie est souvent éprouvée par des tremblements de terre : la catastrophe d'Orléansville est encore en mémoire; et, depuis lors, un village du bled, Melouza, a été détruit.

A compulser les archives, on constate que les secousses ont été particulièrement intenses dans les régions proches de la mer. Mais il faut préciser en même temps, avec J.-P. Rothé, que certaines zones littorales, comme la Grande Kabylie, ont été épargnées depuis le XVIII<sup>e</sup> siècle. Il y a donc intérêt à rechercher s'il existe réellement, dans les régions très peuplées qui bordent la Méditerranée, des secteurs offrant des garanties contre les risques sismiques et, si oui, quelles sont leurs limites. Je vais utiliser dans ce but un concept tectonique, quitte à confronter ensuite les résultats acquis avec une documentation sur les ébranlements du sol.

Méthode de recherche. — Les transversales de L. Glangeaud correspondent, on le sait, à des alignements de structures géologiques aberrantes, orientées au Nord-Est. Or il m'est apparu, à partir d'observations détaillées, que ces transversales devaient matérialiser en surface les tracés de failles de décrochement profondes et que les dislocations elles-mêmes, toujours sénestres, semblaient être à l'origine de séismes violents. Ces remarques ont été déjà exposées et je n'y reviens pas [1].

Mais je dois dire que les deux tremblements de terre graves survenus en Afrique du Nord, après l'annonce des vues précédentes, les ont mises en relief :

*a.* Le village de Melouza, détruit en février 1960, se trouve à quelques kilomètres de la transversale Akbou-Djebel Choukchot.

*b.* La zone de destruction maximale d'Agadir (29 février 1960) est à cheval sur deux décrochements sénestres et orientés au Nord-Est.

Nous pouvons donc admettre, comme idée de manœuvre, que les axes d'anomalies géologiques Nord-Est - Sud-Ouest signalent des endroits particulièrement instables et dangereux. Et les couloirs situés à l'écart des perturbations pourraient être ainsi des zones de sécurité relative, faciles à repérer.

Toutefois, une difficulté surgit si l'on examine la répartition précise des sites ébranlés. Les points de destruction ne sont pas strictement localisés sur les transversales. Ils se groupent seulement auprès d'elles, avec une dispersion variable et parfois importante. Naturellement, le fait peut-il dépendre, dans une large mesure, de la propagation des ondes sismiques.

Mais je pense aussi que la notion de grandes dislocations élémentaires, actives dans le tréfonds, est un peu simplifiée. Il serait plus réaliste de

concevoir, à leur place, des champs de cassures internes, constitués par de nombreux cisaillements parallèles. Car, dans l'hypothèse où l'on associe accidents transversaux de surface et décrochements du bâti, il faut voir que les grands alignements d'anomalies tectoniques sont bordés, sur une largeur non négligeable, par des complications annexes et de même type. Par exemple, l'enfilade des plis Nord-Est des environs de Constantine — dont le djebel Chettaba — est accompagnée latéralement par la plaine transversale allant d'Oued Athménia à Châteaudun du Rhumel ou, encore, par la structure faillée, également transversale, du djebel Felten.

Lorsque d'ailleurs l'accident de Melilla-Tiznit intercepte le socle ancien soulevé dans le Haut-Atlas marocain, on ne voit pas une dislocation unique, mais tout un ensemble de cassures atteignant une trentaine de kilomètres de large dans la région du Toubkal.

Et je rappelle encore, dans le même ordre d'idées, que certaines données sismiques évoquent plusieurs foyers pour un même tremblement de terre : les courbes isoséistes établies par J.-P. Rothé après le cataclysme d'Orléansville font apparaître trois zones distinctes caractérisées par l'intensité X de l'échelle Mercalli-Sieberg (2).

Ainsi, pour chercher des couloirs éventuellement stables entre les transversales africaines, il faut concevoir d'abord des bandes d'insécurité correspondant à des ensembles plus ou moins complexes de fractures vivantes. Il ne suffit pas de s'écarter des axes majeurs de perturbations tectoniques, mais il est nécessaire de localiser, entre ces axes, des secteurs pratiquement démunis de plis, failles, inflexions, charriages tardifs ou injections longitudinales de formations plastiques, etc., tous accidents devenant suspects dès lors qu'ils s'orientent du Nord-Est au Sud-Ouest — ou qu'ils peuvent simplement résulter d'efforts parallèles à cette direction. Un critère positif s'ajoute à cette absence d'indices mécaniques, c'est la régularité et la continuité des réalisations tectoniques de type classique, normalement est-ouest en Algérie littorale.

Essayons, selon ces vues, de situer les zones peu ou pas influencées par un dispositif quelconque de complications transverses.

Résultats. — Soit la carte géologique de l'Algérie au 500 000$^e$ (2$^e$ édition, 1951-1952). Je limite l'étude aux cent premiers kilomètres à partir de la mer et, pour avoir ultérieurement une confrontation possible avec des renseignements sismiques, je ne dépasse pas, à l'Ouest et à l'Est, des droites parallèles aux transversales locales et passant par les points extrêmes de destruction qui me sont connus, Oran et Lapaine.

Afin d'éviter des répétitions, je précise d'emblée la position des couloirs les moins troublés par des influences transversales, et ceci grâce à deux couples de points géographiques fixant, sur le 500 000$^e$, les deux droites leur servant de limites, à l'Ouest et à l'Est. Ces points de repère sont indiqués entre parenthèses.

Voici donc les couloirs retenus, avec les raisons du choix.

*Couloir de Saint-Denis-du-Sig* (Hassasna, Tabia; 6,5 km à l'Est de Cassaigne, 5 km à l'Ouest de Tirman). — A 100 km à l'Est de Missour, au Maroc, passe un axe remarquable de plis transversaux, pointé vers Berguent et Oran. Il ne faut donc pas chercher une zone de sécurité près du port algérien. Le couloir de Saint-Denis est défini plus à l'Est, entre deux séries de structures nord-est intéressant le Pliocène de part et d'autre de la plaine de l'Habra (au Sud d'Arzew et au Nord-Est de Perrégaux). Il évite, à l'Ouest, l'inflexion de la plaine de Bel Abbès et, vers l'Est, les failles ou champs de failles de Magenta, des Beni Chougrane et des environs de Renault.

*Couloir du Chenoua* (2 km à l'Ouest de Novi, 15,5 km à l'Ouest de Molière; 2 km à l'Est de Montebello, 13,5 km à l'Ouest de Teniet el Had). — Ce domaine comprend le synclinal de Marceau et la plaine quaternaire du haut Chéliff, entre les prolongements perturbés de ces deux unités géologiques récentes (Mitidja et région d'Orléansville): Il est limité, à l'Ouest, par un rapide infléchissement des contours miocènes au Sud des Attafs et, à l'Est, par les failles de Changarnier et d'Hammam Righa. Le charriage transversal tardif de Teniet el Had se trouve plus à l'Est.

*Couloir de Ménerville* (3 km à l'Ouest de l'Alma, 12,5 km à l'Ouest de Boghar; 1 km à l'Ouest d'Isserbourg, 10 km à l'Est d'Arthur). — Toute la région de Médéa, Blida, Alger porte les marques accusées d'une tectonique très jeune orientant les couches sédimentaires du Nord-Est au Sud-Ouest. Mais, plus loin, les repères géologiques sont alignés très régulièrement d'Ouest en Est, qu'il s'agisse du front de la « nappe du flysch » entre l'Arba et Palestro, ou du pli bibanique aux environs de Berrouaghia. J'ai donc placé là un couloir soustrait aux jeux dangereux du tréfonds.

*Couloir de Port Gueydon* (3 km à l'Est de Tizi Ouzou, 2 km à l'Est d'Aumale; 2,5 km à l'Ouest du Cap Sigli, 5,5 km à l'Ouest d'El Kremis). — Nous avons ici l'Est de la Grande Kabylie, le Djurdjura, la plaine de Bouïra. Les lignes structurales n'indiquent pas d'effets transversaux accentués comme dans les zones limitrophes (plaine d'Aïn Bessem à l'Ouest, Choukchot, Azerou, environs d'Akbou à l'Est). Si j'ai délaissé la région de Thiers à Masqueray, c'est parce que l'interruption de la « chaîne calcaire » m'a semblé suspecte; mais, là, l'orientation de la « nappe du flysch » vers le Sud-Est pose un problème d'évolution tectonique qui n'est pas résolu.

*Couloir de Mila* (17,5 km à l'Est d'El Milia, 4 km à l'Est de Navarin; 2 km à l'Ouest de Stora, 2,5 km à l'Est de Châteaudun du Rhumel). — Des indices de dislocation transversale du bâti font écarter l'ensemble des Babors, les régions de Texenna-Sétif-Pascal, El Milia-Saint-Arnaud-Ampère. Mais le manteau néogène d'Aïn Melouk à Grarem et, d'autre part, l'Est de la Kabylie de Collo s'opposent, par leur calme tectonique,

à la marqueterie que forment les séries géologiques aux environs de Constantine. Le couloir de Mila est limité à l'Ouest par le pli du Tella et les chevauchements récents de Sidi Mérouane. A l'Est, il se termine en lisière de la dépression quaternaire d'Oued Athménia et sur la bordure d'une anomalie transversale visible à 5 km au Sud du djebel Sidi Driss.

*Couloir de l'Edough* (5,5 km à l'Est d'Herbillon, 3 km à l'Ouest de Sigus; quartiers nord de Bône, 1,5 km à l'Est d'Aïn Regada). — Ce dernier secteur est encadré par les structures ou accidents nord-est - sud-ouest des deux régions de Constantine et Guelma. On notera la régularité de la « chaîne calcaire » vers Gastu, les beaux alignements est-ouest du Crétacé récifal aux environs de Roknia et, bien entendu, l'absence presque totale de complications transverses.

Il reste à regarder un inventaire des dommages sismiques. Je prends le catalogue dressé par J.-P. Rothé en 1950 et un article du même auteur sur Orléansville ([2]). Melouza est ajouté à la liste des villages détruits. Voici le résultat obtenu en tenant compte de tous les sites ébranlés figurant sur la carte au 500 000$^{e}$ :

Les six couloirs décrits ont une surface totale de 21200 km$^2$, c'est-à-dire qu'ils représentent un peu plus du quart du territoire étudié. Ils ne comportent aucun lieu d'habitation ayant subi des dégâts importants ou des destructions (intensité VIII ou supérieure). Or, pour le reste de l'Algérie côtière, entre Oran et Lapaine, il y a eu 70 sites atteints au degré VIII, IX ou X, soit, en moyenne, un point sérieusement touché tous les 850 km$^2$.

Ainsi, des zones peu sismiques existent-elles entre les régions les plus menacées du littoral, en particulier de part et d'autre du site dangereux d'Alger. C'est un fait à considérer. Je suggère toutefois de prendre une marge de sécurité en bordure des couloirs définis à cause de la propagation des ébranlements. Et de promouvoir des recherches historiques pour être mieux assuré.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) G. Dubourdieu, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2799 et 250, 1960, p. 884.

([2]) J.-P. Rothé, *Bull. serv. carte géol. Algérie*, 4$^{e}$ série, n° 3, 1950 et *La Nature*, n° 3237, 1955, p. 1.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5$^{e}$.*)

TECTONIQUE. — *Faciès et extension de la Nappe de la Simme entre le Brévon et la frontière franco-suisse (Préalpes du Chablais).* Note (*) de M. **Christian Caron**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La *Série du Fouyet*, à faciès du Flysch de la Simme, liée au Flysch à Helminthoïdes, et d'âge au moins crétacé inférieur, s'étend en Chablais en une longue bande continue et paraît y occuper le cœur d'un « faux synclinal ».

On sait que le Flysch de la Nappe de la Simme, connu depuis le début du siècle dans les Préalpes suisses, ne fut signalé pour la première fois en Chablais qu'en 1939 [1], en un minuscule lambeau dont le prolongement probable ne fut retrouvé qu'en 1958 [2]. Mais si une extension beaucoup plus grande de la Simme dans cette partie des Préalpes avait été pressentie dès 1941 par Lugeon et Gagnebin [3], une telle démonstration n'avait pu être faite jusqu'à ces deux dernières années. Des recherches poursuivies dans la partie la plus large de la Zone du Flysch nous ont permis de prouver l'âge sénonien du Flysch à Helminthoïdes et sa séparation tectonique des Médianes [4]: la découverte de poudingues de type *Mocausa* interstratifiés dans ce flysch [5] venant confirmer son rattachement à la Nappe de la Simme, ce qui n'était alors qu'une hypothèse [6]. Ayant signalé dès 1962 [4] la présence d'un faciès de la *Manche* à Mont-d'Évian, nous avons ensuite mis en évidence [7] une série flysch, la Série du Fouyet, sus-jacente au Flysch à Helminthoïdes et appartenant aussi à la Nappe de la Simme; conclusion à laquelle M. Weidmann parvient parallèlement [8].

*Faciès.* — Les meilleurs affleurements de cette formation sont situés de part et d'autre de l'arête prolongeant le Pic de la Corne vers le Nord, et principalement au Fouyet, au fond du vallon de l'Abbaye. Elle se subdivise en deux niveaux différents, mais toujours superposés et liés entre eux par passage progressif. Le Flysch à Helminthoïdes de la Pointe de Cercle et de la Pointe des Follys est directement surmonté par un *flysch schisteux versicolore* à grosses lentilles de micropoudingues très altérés. Essentiellement constitué de schistes argilo-siliceux bariolés, rouge cuivré, vert ou gris noir, il présente des bancs minces et espacés de calcaires détritiques graveleux, et de quartzites et grès fins parfois manganésifères. Le second niveau est formé de *grès massifs*, verdâtres, mal stratifiés, très siliceux et chloriteux. Le contact du Flysch versicolore avec le Flysch à Helminthoïdes est rarement visible, mais il n'apparaît aucune trace de contact mécanique majeur. Au contraire, au fond du vallon du Jourdil, les deux faciès sont en contact normal, par passage progressif, mais rapide.

C'est par son niveau à dominante gréseuse que le Flysch à Helminthoïdes se superpose ici au Flysch schisteux versicolore; dominante qui, comme dans le ruisseau de Colerin ([5]), peut être datée du Sénonien inférieur. La Série du Fouyet s'est avérée jusqu'à présent très peu fossilifère. Les schistes ne nous ont livré que des formes mal conservées et non déterminables. Seuls, les calcaires détritiques du Flysch versicolore ont fourni : *Globigerina sp.*, *Orbitolina* (fragments), *Reussella sp.*, *Eponides*, *Cibicides*, *Enantiodentalina*, *Globulina;* faune pauvre et trop peu significative, mais à cachet au moins crétacé inférieur (d'après P. Marie qui l'a déterminée). Le contact normal de ce flysch avec le niveau sénonien inférieur du Flysch à Helminthoïdes permet d'envisager (à moins d'une lacune) un âge turonien. Le même raisonnement conduit à penser que le Flysch gréseux massif est plus ancien. Notons ici les résultats palynologiques que M. Weidmann ([8]) vient de donner en ce qui concerne le Flysch schisteux dans ce secteur, et qui lui permettent d'attribuer un âge albien à ce niveau. Cet auteur formule toutefois certaines réserves à sa démonstration. Mais si cet âge se confirmait, il faudrait alors admettre une lacune assez importante entre la Série du Fouyet et le Flysch à Helminthoïdes, ce qu'aucune observation de terrain ne suggère pour le moment.

Le faciès de cette série entraîne des rapprochements plus ou moins étroits avec certains niveaux du Flysch de la Simme dans les Préalpes suisses. Le Flysch schisteux versicolore du Fouyet paraît être un équivalent possible du niveau inférieur de la Série de la Manche décrit par B. Campana ([9]). Les micropoudingues ne sont pas directement assimilables aux poudingues de la Mocausa : ils sont mieux classés, plus fins, à éléments surtout calcaires et à ciment plus siliceux. Par contre, ils ressemblent davantage à des échantillons provenant du Hundsrück et conservés à l'Institut de Géologie de Fribourg, avec lesquels nous les avons comparés. Si le Flysch gréseux du Fouyet diffère de la plupart des faciès gréseux de la Nappe de la Simme, il peut être rapproché des grès du Hundsrück par son caractère très quartzeux. En Chablais, si cette Série du Fouyet reste mal datée, son individualité lithologique est toutefois bien marquée. Mais jusqu'en 1962, ce faciès n'avait pas été signalé. Au contraire, le Flysch schisteux versicolore était jusqu'alors confondu avec le Flysch noir éocène des Médianes (avec ou sans lentilles de Couches Rouges), comme par exemple dans le ravin de Pantiaz. Les deux flyschs sont pourtant différents lithologiquement et paléontologiquement. Cette confusion de faciès n'est pas sans rappeler celle faite pendant longtemps dans l'Ubaye-Embrunais entre le Flysch noir et le Flysch brun, et signalée en 1957 ([10]).

*Extension.* — Dans le secteur au Nord-Ouest du Pic de la Corne, la Série du Fouyet est toujours séparée des Médianes ou de la Brèche par du Flysch à Helminthoïdes. Elle occupe le cœur d'un pli plus ou moins

couché (le pli de Mont-d'Évian), dont la charnière est bien visible à l'Est de Saint-Jean-d'Aulph. Loin d'être limitée à ce tronçon de la Zone du Flysch, cette série se poursuit vers le Sud-Ouest et vers le Nord-Est avec la même disposition structurale (à de légères variations près, dues aux caprices de la tectonique). Au Nord du Roc d'Enfer, la ligne de crête joignant le Passage de Graidon au Roc de la Savine présente, au Sud de ce dernier, deux cols taillés dans le Flysch schisteux versicolore et encadrant, comme au Nord du Pic de la Corne, une croupe boisée formée de Flysch gréseux massif. Ici, c'est le flanc inférieur de Flysch à Helminthoïdes qui est très laminé. De part et d'autre de cette ligne de crête, les mêmes faciès se retrouvent dans le même ordre sur la rive droite du Brévon et au fond du vallon du Jourdil. Le prolongement oriental n'est pas moins net. Au Sud d'Abondance, entre deux flancs de Flysch à Helminthoïdes, les deux ruisseaux aboutissant sur la rive gauche du Malève à Plan de Charmy sont creusés dans le Flysch versicolore et séparés par les mêmes grès verdâtres qu'au Fouyet. Symétriquement, le versant droit du Malève (massif du Mont de Grange) présente exactement la même structure, alors que la carte de R. Chessex ([11]) ne figure que du Quaternaire entre les deux bandes de Flysch à Helminthoïdes. Enfin, encore plus à l'Est, le Flysch versicolore se prolonge sur la rive droite de la Dranse d'Abondance en amont de La Chapelle. En particulier, le ravin de Pantiaz présente de nombreuses lentilles allongées de micropoudingues identiques à ceux du Fouyet. Sur l'arête frontière franco-suisse, c'est le même Flysch schisteux (et non le Flysch à lentilles de Couches Rouges) qui détermine les deux cols de Braitaz et de Recon. Par contre, le sommet de la Truche qui les sépare, au lieu de présenter les mêmes grès verdâtres qu'au Fouyet comme on aurait pu s'y attendre, est constitué de Flysch à Helminthoïdes; ceci peut s'expliquer aisément en imaginant un repli de ce dernier, repli d'ailleurs figuré par H. Badoux ([12]).

*Conclusions.* — Ainsi cette Série du Foyet, à faciès de la Simme, n'est pas limitée à une « lentille » au Nord du Pic de la Corne ([8]), mais s'étend dans le massif du Roc d'Enfer, au moins jusqu'au Brévon, et dans le massif du Mont de Grange, au moins jusqu'à la frontière franco-suisse.

De plus, en ce qui concerne l'interprétation tectonique de cette zone, une autre hypothèse (nouvelle en Chablais) doit être formulée qui a, pour le moment du moins, notre préférence : au lieu d'être le constituant exclusif d'un synclinal en position normale, la Série du Fouyet apparaît en effet comme le noyau d'une tête anticlinale renversée, dont l'armature est faite de Flysch à Helminthoïdes, sous-jacent et plus jeune (« synclinal de nappe »). Cette hypothèse satisfait aux observations de terrain ainsi qu'aux considérations structurales résultant des données stratigraphiques (si incomplètes que soient encore ces dernières). Il convient de remarquer que cette interprétation est aussi celle envisagée pour une partie au moins

des Préalpes romandes. Mais dans les deux régions préalpines cependant, elle doit encore être vérifiée.

Enfin, considérant l'ensemble Série du Fouyet-Série du Flysch à Helminthoïdes (qui apparaissent liées stratigraphiquement), il se confirme que la Nappe de la Simme retrouve, si ce n'est la large place qu'elle occupe dans les Préalpes suisses, du moins une extension non négligeable en Chablais.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) E. GAGNEBIN, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 822.
(2) H. BADOUX et Y. GUIGON, *Ecl. géol. Helv.*, 51, 1958, p. 830.
(3) M. LUGEON et E. GAGNEBIN, *Bull. Lab. Géol. Lausanne*, 72, 1941, p. 23.
(4) C. CARON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 739.
(5) C. CARON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3435.
(6) H. BADOUX et C. H. MERCANTON, *Ecl. géol. Helv.*, 55, 1962, p. 177.
(7) C. CARON, *Thèse* 3e *cycle*, Faculté des Sciences, Paris (inédit), 1963.
(8) M. WEIDMANN, *Bull. Lab. Géol. Lausanne*, 140, 1963.
(9) B. CAMPANA, *Mat. Carte géol. Suisse*, nouv. série, 82, 1943.
(10) M. LATREILLE, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1961.
(11) R. CHESSEX, *Ecl. géol. Helv.*, 52, 1959, p. 295.
(12) H. BADOUX, *Not. Feuille* 37 *Monthey, Atlas géol. Suisse*, 1960, *pl.* I.

(*Centre de Recherches géodynamiques de la Faculté des Sciences de Paris, Thonon-les-Bains, Haute-Savoie.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur l'extension du Dévonien supérieur dans le synclinal de Saint-Julien-de-Vouvantes (Sud-Est du massif armoricain).* Note (*) de M. **Hubert Lardeux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Découverte de nouveaux gisements fossilifères d'âge dévonien supérieur (rares dans ce synclinal). Présence de faciès non encore signalés : niveaux à lydiennes, niveaux calcaires fossilifères d'âge famennien supérieur. Remise en question des déterminations des *Tentaculitoidea* de la formation des calcaires dits « à *Tentaculites tenuicinctus* » et présence dans ces calcaires d'âge frasnien du genre *Guerichina* (*Tentaculitoidea*), connu jusqu'alors seulement dans le Dévonien inférieur de Bohême.

Le Dévonien supérieur dans le synclinal de Saint-Julien-de-Vouvantes a été signalé pour la première fois par Ch. Barrois [1], mais c'est à J. Péneau, qui a étudié ensuite cet étage, que nous devons l'essentiel de nos connaissances à ce sujet. Cet auteur a donné, dans sa thèse [2], une excellente mise au point que nous pouvons résumer ainsi : le Dévonien supérieur, transgressif, comprend de bas en haut :

*a.* des calcaires et des calcschistes à *Tentaculites tenuicinctus* Roemer, d'âge frasnien à famennien inférieur; ce faciès, en dehors des gisements de Saint-Julien-de-Vouvantes, seuls connus de Barrois, existe également à Vern-d'Anjou (La Derouère) et à la Meignanne (9 km au Nord-Ouest d'Angers);

*b.* des schistes argileux intercalés de bancs gréseux et renfermant des nodules silico-argileux, lesquels ont livré une faune de Goniatites, de Clyménies, de Trilobites, d'Ostracodes, etc., indiquant les zones V et VI du Famennien. Cet ensemble est identifié à Saint-Julien-de-Vouvantes et à Vern-d'Anjou (La Derouère);

*c.* des arkoses, mal exposées, à débris végétaux indéterminables.

Les recherches que nous avons entreprises sur le groupe des *Tentaculitoidea* nous ont conduit à revoir les déterminations des espèces présentes dans les calcaires dits « à *Tentaculites tenuicinctus* ». L'espèce traditionnellement rapportée à *Homoctenus tenuicinctus* (Roemer) est, en réalité, un *Nowakia* ainsi d'ailleurs que la plupart des autres *Tentaculitoidea*; nous n'avons pu, jusqu'à présent, les déterminer spécifiquement, les espèces de ce genre étant encore mal connues au Dévonien supérieur. Nous avons également découvert, dans ces calcaires, la présence du genre *Guerichina* créé récemment [3] pour des petits *Tentaculotoidea* du Dévonien inférieur (Pragien) de Bohême.

En l'absence de déterminations spécifiques de *Tentaculitoidea*, l'âge de ces « calcaires à *Tentaculites* », pour lesquels nous proposons le nom de « calcaires à *Nowakia* », semblerait donc remis en question, mais de nouveaux arguments paléontologiques permettent de conserver, pour cette formation, un âge frasnien à famennien inférieur : présence de Conodontes

(étudiés par M. Lys, B. Serre, A. Mauvier) ([4]), en particulier : *Pelekysgnathus planus* Sannemann à la Meignanne (Le Brisson) connu du Frasnien supérieur (To I $\delta$) au Famennien inférieur (To II $\alpha$); présence, également, de *Phacops* (*Phacops*) *granulatus* (Münster) (un céphalon recueilli non en place à la Meignanne, détermination de J. Péneau ([5]) et confirmée par J. Pillet qui précise que cette espèce est répandue dans tout le Famennien et connue, avec doute, au Frasnien).

D'autres recherches, pour lesquelles nous avons été grandement aidé par le Docteur Gruet, ont permis de découvrir de nouveaux gisements fossilifères et surtout de nouveaux faciès d'âge dévonien supérieur. Tous ces gisements jalonnent un axe Saint-Julien-de-Vouvantes - Angers. Voici, d'*Ouest en Est*, les principales données nouvelles :

— A Saint-Julien-de-Vouvantes (La Vallée) présence de lydiennes entre les « calcaires à *Nowakia* » et les schistes du Famennien supérieur.

— A la Veurière (30 km au Nord-Ouest) on exploite actuellement un calcaire gris connu depuis longtemps, d'âge indéterminé, mais probablement dévonien inférieur. Ce « calcaire de la Veurière » d'allure anticlinale, est surmonté par des « calcaires à *Nowakia* » d'âge frasnien. Il existe également quatre autres carrières abandonnées et pleines d'eau. Celle qui se trouve immédiatement à l'Est de la carrière en activité montre également les « calcaires à *Nowakia* » et l'on observe, en outre, sur la paroi sud, des calcaires beiges à Ostracodes semblables à ceux de la Briantière, dont il sera question ci-dessous, et que nous attribuons au Famennien supérieur. Ce même calcaire à Ostracodes affleure aussi dans l'ancienne exploitation, la plus orientale, dite de la Fresnaie.

— A la Briantière (2,500 km au Sud-Ouest de Vern-d'Anjou) existent deux anciennes carrières aujourd'hui pleines d'eau situées respectivement à 300 et 500 m au Nord-Ouest de cette ferme. Cette dernière carrière permet d'observer un bel affleurement de « calcaires à *Nowakia* » en bancs réguliers alternant avec des marnes à Orthocères. Dans l'angle sud-est les bancs calcaires se rebroussent et sont en contact avec un banc de lydiennes auquel fait suite une alternance de schistes, de calcschistes et de calcaires, lesquels ont livré une faune d'Ostracodes (entre autres *Richterina*) et d'Ammonoïdes, faune apparemment semblable à celle du Famennien (zones V et VI) de Saint-Julien-de-Vouvantes (La Vallée).

— A Angers même, le Dévonien supérieur affleure dans la tranchée de chemin de fer Angers-Le Mans au Sud du passage à niveau du chemin des Banchais, dans les talus de la voie de raccordement à l'usine Thomson et dans les fondations de cette usine ([6]). Nous y avons récolté des « calcaires à *Nowakia* » auxquels sont liés des schistes à Styliolines.

— A Saint-Barthélemy-d'Anjou (5 km à l'Est d'Angers) nous avons trouvé les « calcaires à *Nowakia* » à 500 m au Nord-Ouest de Saint-Barthélemy-d'Anjou au lieu dit « Les Rangeardières ».

Les épaisseurs de ces diverses formations semblent relativement faibles. Par exemple, nous avons pu observer, à la Briantière, le « calcaire à *Nowakia* » sur une vingtaine de mètres. Pour le gisement de Saint-Julien-de-Vouvantes (La Vallée) Davy avait communiqué à Barrois (1) les épaisseurs suivantes : 60 m pour les « calcaires à *Nowakia* » et une vingtaine de mètres pour le Famenien supérieur. Mais il convient de remarquer que les contacts entre ces différentes formations, quand il est possible de les observer, paraissent toujours anormaux. Par ailleurs, il est possible qu'une partie du Dévonien supérieur soit représentée par des faciès schisteux azoïques.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) C. BARROIS, *Mem. Soc. géol. Nord.*, 3, 1889.
(2) J. PÉNEAU, *Bull. Soc. Sc. nat. Ouest Fr.*, 4e série, 8, 1928.
(3) B. BOUČEK et F. PRANTL, *Vestnik Ú. Ú. G.*, 36, 1961, p. 385.
(4) B. SERRE et M. LYS, *Bull. Soc. Et. Sc. Angers* (1959), 1960, p. 105.
(5) *Bull. Soc. Et. sc. Angers*, 1932, C. R. séance du 5 février 1931, p. 17.
(6) M. GRUET et H. LARDEUX, *Bull. Soc. Et. sc. Angers*, (1954-1957), 1958, p. 13.

(*Institut de Paléontologie du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur la paléogéographie des calcaires à Archéocyathes dans l'Anti-Atlas occidental.* Note (*) de M. **Georges Choubert** et Mme **Françoise Debrenne**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Lors d'une tournée commune dans l'Anti-Atlas, à laquelle ont pris également part MM. Debrenne, Dijon, Durocher, rejoints pour l'étude du flanc sud par MM. Thiers et Rabaté, nous avons procédé à la révision générale des calcaires à Archéocyathes. Les faunes récoltées sont actuellement à l'étude. Il nous a paru intéressant d'exposer dès à présent le résultat des observations faites sur le terrain.

1. Les Archéocyathes ont été découverts sous les premiers niveaux à Trilobites, dans une assise d'une trentaine de mètres de calcaires noirs souvent oolithiques, dont les premiers 10 m ne sont généralement pas fossilifères. Cette assise est transgressive sur l'Adoudounien (1). Les fossiles observés à l'œil nu sont de petite taille; la plupart appartiennent au groupe des Irréguliers sans cavité centrale bien définie.

2. Dans les niveaux calcaires de la « série schisto-calcaire » [zones I, II et III de P. Hupé (2)] les Archéocyathes sont abondants et variés. Les genres décrits précédemment (3) ont été retrouvés sur place.

3. Dans la « série schisteuse » [zones IV, V et VI de P. Hupé (2)] se développent de grands biohermes isolés [marbre rouge d'Amagour (3)] accompagnés de calcaires scoriacés. Cependant, à l'Ouest, dans la région de Tiznit, des calcaires massifs à Archéocyathes « montent » plus ou moins haut dans cette série.

Sur le pourtour de l'Anti-Atlas occidental ces formations se présentent sous trois aspects différents correspondant aux zones isopiques déjà définies antérieurement (4) :

A. Sur le flanc nord de l'Anti-Atlas, jusqu'à Amouslek vers l'Ouest en bordure de la plaine du Sous, affleure la série schisto-calcaire classique déjà maintes fois décrite (4). On y trouve une faune riche d'*Erismacoscinus*, *Afiacyathus*, *Agastrocyathus*, avec de nombreuses espèces [(3), (5)]. A Tazemmourt, elle fait suite, par l'intermédiaire de la zone I à *Fallotaspis tazemmourtensis*, aux calcaires de base qui débutent ici par une dizaine de mètres de brèches et conglomérats surmontant un Adoudounien supérieur dolomitique. Les premiers Archéocyathes, non encore étudiés, sont également en partie dolomitisés.

B. A l'Ouest, à partir de Tidsi (près d'Amouslek) jusqu'aux Ikounka, puis sur la bordure de la plaine de Tiznit, s'étend le domaine de calcaires en bancs massifs. On admet, avec beaucoup de vraisemblance, que ce faciès « monte » dans la zone V (à *Bondonella* et *Neltneria*) et peut-être même dans la zone VI (à *Longiandia* et *Gigantopygus*) à Sidi Moussa d'Aglou (3). Les Archéocyathes se rencontrent à tous les niveaux de cette

épaisse série; ils débutent à quelques mètres au-dessus des niveaux transgressifs de base qui reposent sur les dolomies adoudouniennes (piste de Talaïnt au Tazerouält). Ils font rapidement place à des formes connues sur le bord nord dans les zones II et III.

Les termes de passage entre ces deux domaines peuvent être observés sur la bordure ouest de la plaine de Tiznit, entre les transversales de Dar el Baroud au Nord et Ouijane au Sud. Une importante série schisto-calcaire à Trilobites et Archéocyathes, du même type que celle du Sous, y fait suite à un ensemble de calcaires massifs fossilifères comparables à ceux de la région de Tiznit.

Vers l'Est, cette épaisse formation se termine en biseau. A Amouslek, elle a encore une cinquantaine de mètres. La série débute alors par un niveau de calcaires noirs, souvent bréchoïdes, avec passées de sable grossier et « hard-ground », transgressifs sur l'Adoudounien supérieur (1). Un petit niveau habituel à Trilobites apparaît aux deux tiers, amorçant la série schisto-calcaire classique qui fait suite.

C. Enfin, sur le flanc sud de l'Anti-Atlas, la série, plus variée, comporte les termes suivants :

*a*. calcaires noirs à Archéocyathes, précédés par les calcaires oolithiques et détritiques de base (environ 30 m);

*b*. schistes de Timoulay Oufella à *Choubertella* (zone II) (50 à 100 m);

*c*. calcaires avec passées schisteuses de Timoulay Isder, qui renferment, en première approximation, une faune d'Archéocyathes proche de celle connue sur le flanc nord de l'Anti-Atlas dans la zone III;

*d*. complexe schisteux habituel (zones IV-VI).

Ces termes successifs se suivent depuis Bou Izakarne jusqu'au-delà de la vallée de l'Oued Tamanart à l'Est. On les retrouve au Sud-Ouest, sur le pourtour du Jebel Taïssa, et, à l'Ouest, en bordure du massif d'Ifni (Abeino). Plus au Nord, au contraire, dans le synclinal d'Anja et l'anticlinal ouest de Bou Izakarne, persiste encore le régime des calcaires massifs de la plaine de Tiznit.

Ces séries méridionales sont caractérisées par la construction de biohermes à presque tous les niveaux. Ce phénomène est particulièrement visible dans le Jebel Taïssa. Une vingtaine de mètres au-dessus des premiers calcaires fossilifères, dans une série où alternent argilites verdâtres et bancs de calcaires plus ou moins scoriacés, des biohermes de petite taille (1 à 2 m de largeur, 0,5 à 0,7 m d'épaisseur) se développent à un même niveau. Ils sont surmontés par les « schistes de Timoulay » dans lesquels s'intercalent des lentilles de calcaires à Archéocyathes de quelques dizaines de mètres d'épaisseur [(5), (6)]. L'assise de Timoulay Isder, notamment à l'Est d'Ifrane, est en majorité composée de calcaires lités, sans biohermes, avec une faune d'affinités probables avec celle du sommet de l'Amouslekien (zone III). Mais au-dessus, dans la « série schisteuse » (zone IV-V), les lentilles récifales sont très fréquentes (6). Elles revêtent généralement

le faciès des « marbres roses d'Amagour » qui caractérise les biohermes semblables de la bordure sud du Sous ([4]). Certaines formes sont communes aux deux régions ([5]) : *Polystillicidocyathus erbosimilis*, *Erismacoscinus amagurensis*, *Chouberticyathus*, *Spirocyathella*, etc.

Localement, dans la vallée de l'oued Tamanart (Aguerd) et dans le grand synclinal du Nord-Ouest de Tadakoust, les calcaires à Archéocyathes prennent l'aspect de hautes falaises. Ils envahissent entièrement l'assise de Timoulay Isder et probablement une partie des schistes sus-jacents. La faune observée sur place est particulière et n'est pas, jusqu'à présent, connue en d'autres points du Maroc. Dans cette région on constate la disparition progressive des faciès côtiers de base : les calcaires noirs n'ont plus que quelques mètres à Aguerd et n'existent pas un peu plus à l'Est; les « schistes de Timoulay Oufella » se chargent progressivement de sable fin, de mica flotté, et sont souvent marqués par des ripple-marks. Ils disparaissent entre les vallées des Oueds Tamanart et Tadakoust.

Ainsi, dès la région de Tadakoust, les calcaires à Archéocyathes de Timoulay Isder (zone III probable) viennent recouvrir transgressivement l'Adoudounien supérieur. On assiste à un amincissement de cette assise vers l'Est. Dans l'Immaouen (Nord d'Akka) elle n'a plus qu'une cinquantaine de mètres d'épaisseur, avec quelques biohermes. Sa puissance tombe à 30 m dans la région de Hassi Brahim. Au-delà, les Archéocyathes se raréfient; ils n'ont pas été signalés à l'Est de la vallée de l'Oued Tata.

Au Nord, la zone isopique côtière de Tata passe par le synclinal d'Issafène. On observe là, en transgression sur l'Adoudounien supérieur, 20 m de calcaires noirs oolithiques à Algues et rares Archéocyathes à la partie terminale. Ils sont immédiatement surmontés par les schistes à *Antlatasia* (zone IV) où les lentilles calcaires à Archéocyathes sont fréquentes. Dans l'Issafène donc, les biohermes se sont développés plus à l'Est que sur le flanc sud de l'Anti-Atlas où ils disparaissent dès Tadakoust.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) G. Choubert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2122.

([2]) P. Hupé, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 103, 1952, p. 41-90; *Thèse* (sous presse), 1959; 21e *Congrès Géol. internat.*, Copenhague, VIII, 1960, p. 75-85 : dans cette dernière Note, l'auteur propose les termes suivants : Amouslékien pour la série schisto-calcaire (zones I à III), Tinghitien et Tasousekhtien pour la série schisteuse (zones IV à VI).

([3]) F. Debrenne, *Thèse* (sous presse).

([4]) G. Choubert, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 100, 1952, p. 100-106; *ibid.*, n° 103, 1952, p. 29-36; *ibid.*, n° 144, 1959, p. 7-34.

([5]) F. Debrenne, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 143, 1958, p. 59-67.

([6]) G. Choubert et coll., *Carte géologique de la terminaison occidentale de l'Anti-Atlas*, 1950.

(*Service de la Carte géologique du Maroc, Rabat*
et *Institut de Paléontologie*
du *Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur l'existence du Givétien dans le Morvan.* Note (*) de M. **Jean Guffroy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le calcaire de teinte gris clair, massif, crinoïdique, qui affleure à Diou (Allier) dans deux carrières voisines actuellement abandonnées, est connu depuis longtemps puisque Rozet, le premier semble-t-il, en signala l'existence en 1840 [1].

Depuis cette époque, le gisement a fait l'objet d'actives recherches et d'opinions diverses de la part de quelques géologues qui en discutèrent l'âge après étude des fossiles qui y furent récoltés.

Tout d'abord, l'Abbé Landriot et Jourdan le rapportèrent au Carbonifère (*in* Julien, 1881). Puis en 1876, A. Julien le considéra comme du Dévonien moyen [2] et maintint cette attribution dans ses travaux de 1881 [3].

Mais en 1892, Aug. Michel-Lévy rejeta cette conclusion dans la notice de la Carte géologique de Charolles au 80 000e (1re édition) sur laquelle figure le calcaire de Diou, dont il fit du Frasnien inférieur.

Quelques années plus tard, en 1896, A. Julien lui-même, révisant sa position à la suite de nouvelles découvertes de fossiles, parmi lesquels il détermina des espèces de Brachiopodes données comme caractéristiques du Frasnien inférieur, rangea le calcaire de Diou dans cet étage [4].

Enfin, en 1908, Alb. Michel-Lévy maintint cette dernière opinion dans son Mémoire capital sur le Morvan [5], ainsi que dans la notice de la seconde édition de la Carte de Charolles parue en 1940.

Le calcaire de Diou était donc considéré comme frasnien jusqu'à ce jour.

Or, je viens d'y récolter, à la partie supérieure de la plus grande des carrières, une faune que Mlle D. Le Maitre a obligeamment examinée. Elle y a reconnu les principaux genres et espèces suivants : *Schizophoria bistriata* Tsch.; *Schizophoria striatula* Sch.; *Gypidula* cf. *brevirostris* Phil.; *Gypidula* cf. *globa* Broun; *Gypidula* cf. *biplicata* Sch.; *Productella* sp. (cf. *productoides* Murch); *Uncinulus pentagonus* Kay.; *Uncinulus* cf. *goldfussi* Sch.; *Septalaria* cf. *physomena* Tor.; *Hypothyridina procuboides* Kay.; cf. *Camerophorina pachyderma* Quenst.; *Atrypa desquamata* Sow.; *Atrypa aspera* Schl.; *Atrypa fragarina* Whid.; *Atrypa reticularis* Lin.; *Stringocephalus burtini* Def. et des polypiers dont *Heliophyllum* cf. *halli*.

L'ensemble de cette faune, la présence notamment de *Stringocephalus burtini*, permet de fixer un âge givétien au calcaire de Diou. Toutefois, ce fait n'exclut pas la possibilité d'existence du Frasnien à son voisinage, ce qui expliquerait peut-être les hésitations de mes devanciers, mais ceci reste à démontrer.

Par conséquent, dans le Morvan, la série dévonienne a débuté au moins avec le Givétien. Ceci place cette région dans le même cadre paléogéographique que les massifs anciens qui l'encadrent, tant à l'Est qu'à l'Ouest, puisque le Dévonien débute dans les Vosges avec l'Eifélien [(6), (7), (8)], dans le bassin d'Ancenis avec l'Emsien supérieur ou l'Eifélien inférieur (9) et en Vendée avec le Givétien [(10), (11), (12)].

Ainsi, la transgression mésodévonienne de la Mésogée septentrionale, aussi bien vers le Sud pour les régions mentionnées ci-dessus, que vers le Nord pour le massif ardennais, apparaît comme un phénomène assez général dans l'histoire géologique de l'Europe occidentale.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) ROZET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1re série, 11, 1840, p. 256-257.

(2) A. JULIEN, *Association française pour l'avancement des Sciences*, Congrès de Clermont-Ferrand, 1876.

(3) A. JULIEN, *Comptes rendus*, 92, 1881, p. 891.

(4) A. JULIEN, *Le terrain carbonifère marin de la France centrale*, 1896, p. 261-262.

(5) ALB. MICHEL-LÉVY, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 18, nº 120, 1908.

(6) BUECKING et BENECKE, Calceola sandalina *im Oberen Breuschtal*. (*Mitteilungen der Geologischen Landesanstalt von Elsass-Lothringen*, 4, 1894, p. 105).

(7) J. JUNG, *Contribution à la géologie des Vosges hercyniennes d'Alsace* (*Mém. Serv. Carte géol. Als.-Lor.*, 1928).

(8) G. DUBOIS, *Aperçu de la géologie du Département du Bas-Rhin*, 1939.

(9) D. LE MAITRE, *Mém. Soc. géol. Nord*, 12, 1934.

(10) G. MATHIEU, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1523.

(11) G. MATHIEU, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 7, 1937, p. 91-104.

(12) D. LE MAITRE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 7, 1937, p. 105-127.

(*Laboratoire de Géologie historique de la Sorbonne.*)

TECTONIQUE. — *Sur le phénomène dit d'ablation basale dans la zone subbétique (Espagne méridionale).* Note (*) de M. **Alain Foucault**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le phénomène d'ablation basale peut souffrir diverses explications. Celle qui est exposée brièvement dans les lignes qui suivent ne fait pas appel à des disparitions de matière. Elle n'est pas au préjudice d'autres interprétations où peuvent intervenir des mécanismes différents.

P. Fallot, il y a une vingtaine d'années, a introduit dans le vocabulaire géologique les expressions d'*ablation basale* ou de *rabotage basal* [(1), (2)].

Ces termes voulaient exprimer le phénomène suivant : à la base des terrains charriés mésozoïques et cénozoïques qu'il étudiait, il observait souvent que les couches ne reposaient pas parallèlement à la surface de charriage mais au contraire obliquement, en biseau, venant tout à tour en contact direct avec le Keuper gypsifère jalonnant la base de ces dislocations.

Pour P. Fallot, la conséquence de ces observations était claire : les plis étaient « *usés en sifflet* », « *rabotés basalement* » principalement dans les zones synclinales.

Pour satisfaisante que paraisse cette hypothèse, elle soulève un certain nombre de difficultés :

— Il est commode (mais peut-être pas obligatoire) d'admettre, avec P. Fallot, qu'une phase de plissement souple a précédé le charriage. Or, de ceci, dans la région qui nous occupe, on ne possède, au moins actuellement, pas la moindre preuve.

— De plus, une objection a déjà été formulée par P. Fallot lui-même : si une partie des terrains charriés a été rabotée — et l'on peut constater sur les coupes de cet auteur que le volume est loin d'en être négligeable — on devrait actuellement en retrouver la trace, sous forme de débris. Or, là encore, jamais elle n'a été signalée, exception faite de quelques blocs dont les dimensions sont sans rapport avec l'importance des disparitions constatées.

En vue de trouver une hypothèse ne présentant pas ces difficultés, jetons un bref coup d'œil sur la stratigraphie et la tectonique dans la zone subbétique.

La série stratigraphique de la zone subbétique charriée comprend, très grossièrement et si l'on veut surtout s'intéresser à ses propriétés mécaniques, trois termes :

— A la base, des marnes bariolées, extrêmement gypsifères, datées du Keuper, ayant perdu toute relation avec leur substratum originel et fort indépendantes de leur toit à l'égard duquel elles se comportent comme un coussinet lubrifiant.

— Sur ce Trias, repose une épaisse série d'abord dolomitique, puis calcaire. Cette sédimentation principalement carbonatée ne s'est pas faite pendant la même durée dans toutes les régions : son sommet est daté du Jurassique supérieur au Nord (Subbétique dit « calcaire ») et au Sud (Pénibétique), du Lias dans les régions médianes (Subbétique dit « marneux »).

— Au-dessus de ces termes calcaires, commence une série principalement marneuse. Étant donné qu'il y a continuité de sédimentation, les niveaux les plus bas ont, en fonction de la série calcaire qu'ils surmontent, un âge variable suivant les zones : crétacé au Nord et au Sud, liasique au centre. Cette série marneuse, épaisse de 400 à 1000 m, peut monter, généralement sans lacune notable, jusqu'au Miocène.

Entre ces deux termes et d'autant plus nettement que le passage de l'un à l'autre est brutal, on observe d'une manière générale dans les Cordillères bétiques, une disharmonie. Cela se démontre facilement par le fait que, à ce niveau, on observe dans des coupes voisines des amincissements et des suppressions de couches extrêmement notables. Dans les régions frontales du Subbétique, on en connaît de nombreux exemples; dans les régions moyennes (Subbétique « marneux »), il semble d'après les renseignements fournis oralement par R. Busnardo (au Nord de Grenade) et par Y. Peyre (au Nord d'Archidona), que la couverture marneuse des massifs calcaires qui forment des noyaux anticlinaux d'allure extrusive, soit constamment disharmonique. Il en va de même des régions pénibétiques.

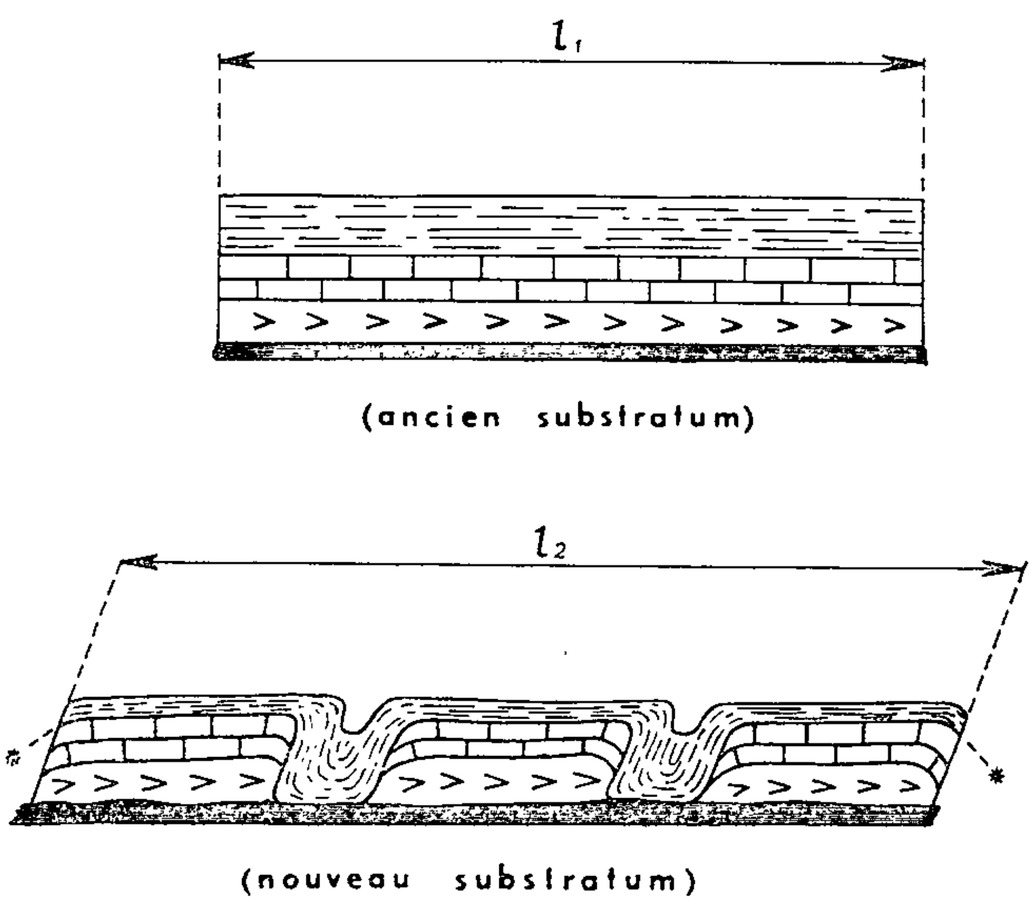
L'indépendance relative entre le terme supérieur marneux, incompétent, et le terme inférieur dolomitique et calcaire, compétent, semble donc indubitable.

Cette indépendance peut se manifester différemment : dans la région de Peal de Becerro (province de Jaen), j'ai observé sur plusieurs dizaines de kilomètres carrés le Subbétique uniquement formé de marnes crétacées et tertiaires, reposant directement sur le Trias, ce dernier superposé subhorizontalement à des marnes miocènes. Ces lambeaux étant les plus septentrionaux qu'on connaisse sur cette transversale, il me semble difficile d'imaginer leur déplacement autrement que par une grande disharmonie à leur base. Leur avancée aurait été ainsi plus grande que celle des calcaires qu'on devrait observer au-dessous. De même, l'avancée des marnes gypsifères aurait été du même ordre, ce qui n'est pas fait pour étonner. On pourrait trouver de nombreux autres exemples.

S'il existe donc une telle indépendance entre les différents niveaux de ces séries sédimentaires, il est possible qu'il faille leur attribuer des tectoniques distinctes, et même tout semble l'indiquer.

Munis de ces idées, examinons de nouveau le problème de l'ablation basale de ces séries.

Une des grandes difficultés dans la théorie du rabotage est, comme nous l'avons vu, l'absence, au moins jusqu'à nouvel ordre, des débris divers qui représenteraient l'équivalent des parties manquantes. Mais si l'on pense que la gravité a été, sinon *la* cause, du moins l'*une* des causes extrêmement probable de ces charriages, il est possible que les efforts de traction aient abouti à une rupture des masses compétentes calcaréo-dolomitiques, amenant ainsi la formation de blocs distincts glissant sur leur substratum salifère ([3]) : La couverture, souple et plastique, se « concentrerait » disharmoniquement dans les synclinaux (au détriment, peut-être, des anticlinaux) en reposant ainsi directement sur le Trias sans qu'il y ait nécessité de faire disparaître par rabotage d'énormes masses de




Interprétation extrêmement schématique
du phénomène d'ablation basale dans la zone subbétique.

*En haut*, une partie du matériel sédimentaire avant les charriages, de bas en haut : Keuper (en noir), dolomies (chevrons), calcaires (barré), marnes (traits interrompus).

*En bas*, la même portion après les mouvements tangentiels. Mêmes figurés. Les astérisques indiquent le niveau de principale disharmonie (entre calcaires et marnes). Il y a eu fragmentation en blocs et apparition de synclinaux reposant sur le Trias. La longueur originelle $l_1$ est devenue $l_2$.

terrains compétents (*voir* figure). Il ne serait pas non plus nécessaire de faire intervenir une phase de plissement antérieure au déplacement tangentiel.

Ceci, bien entendu, n'est qu'un schéma et ne prétend pas être autre chose qu'une hypothèse.

Une conséquence de cette « tectonique en banquise », se manifeste dans le calcul des dimensions originelles des couches impliquées dans des charriages de ce type. On admet, plus ou moins implicitement, que pour faire cette dernière opération, il convient de « déplisser les nappes par

la pensée pour évaluer la place qu'elles prenaient à l'origine. Cette manière de faire, déjà suspecte dans des séries où l'on observe des laminages, me paraît inacceptable dans le cadre de l'hypothèse qui vient d'être évoquée. Les plis, en effet, n'auraient, dans ce cas, rien à voir avec un resserrement, mais au contraire impliqueraient une expansion des terrains pendant leur charriage. Leur patrie aurait eu ainsi une superficie égale à celle des blocs rigides impliqués dans ces mouvements, ce qui la limiterait considérablement.

Qu'il me soit permis d'insister sur le fait que ces hypothèses ne me paraissent avoir quelque valeur que dans le contexte où elles ont été émises, c'est-à-dire dans le cas d'une série comportant d'épais niveaux rigides à la base, d'autres non moins épais, souples, au sommet, séparés des premiers par une surface de disharmonie importante; tous ces terrains glissant — pour partie au moins par gravité — sur une semelle extrêmement plastique. La disjonction de blocs, peut-être préparée antérieurement, pourrait produire des synclinaux (qui seraient ainsi des fossés d'extension) où les termes plastiques supérieurs reposeraient directement sur la semelle de l'ensemble.

Ceci, bien entendu, n'exclut pas que d'autres mécanismes puissent également donner lieu à des phénomènes d'ablation basale (4).

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) P. FALLOT. *Bull. Soc. géol. France*, (5), 14, 1944, p. 11-28.

(2) P. FALLOT, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 240.

(3) Cette rupture serait d'autant plus explicable qu'elle aurait pu être préparée dans un stade antérieur. On connaît en effet, en plusieurs points d'Espagne du Sud, le Trias remanié dans des horizons d'âge mésozoïque ou cénozoïque. Y a-t-il eu diapirisme ? Y a-t-il eu mouvements suivis d'érosion ? Toujours est-il que les niveaux calcaires et dolomitiques du Jurassique devraient, en ces points, présenter des discontinuités.

(4) F. ELLENBERGER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 468.

(*Laboratoire de Géologie générale de la Sorbonne.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur le gamétophyte femelle des Lépidodendracées.* Note (*) de M. **Jean Galtier**, transmise par M. Louis Emberger.

L'observation du macroprothalle d'un *Lepidodendron* du Carbonifère inférieur révèle la présence de plusieurs archégones et d'un embryon indifférencié. Ceci permet la critique des interprétations antérieures et confirme la similitude de structure du gamétophyte femelle des Lépidodendrales et des Sélaginellales.

D'une façon générale, les prothalles des Lycopsides paléozoïques ont mal résisté à la fossilisation. Ainsi possède-t-on très peu de renseignements sur la génération gamétophytique des Lépidodendracées.

Dès 1893, Renault a figuré ([1]) des mégaspores de *Lepidodendron esnostense* Ren. à l'intérieur desquelles le prothalle femelle sensiblement rétracté était visible. Dans un cas ([2]) il crut même observer un archégone, isolé à la partie supérieure du prothalle.

En 1908, Gordon ([3]) attira l'attention sur une macrospore de *Lepidodendron veltheimianum* Sternb. présentant un tissu gamétophytique inclus, parfaitement conservé et non rétracté comme dans les exemplaires d'Esnost. La même année, Scott figura un exemple très semblable ([4]). Mais dans les deux cas le prothalle ne présentait pas de trace d'archégone.

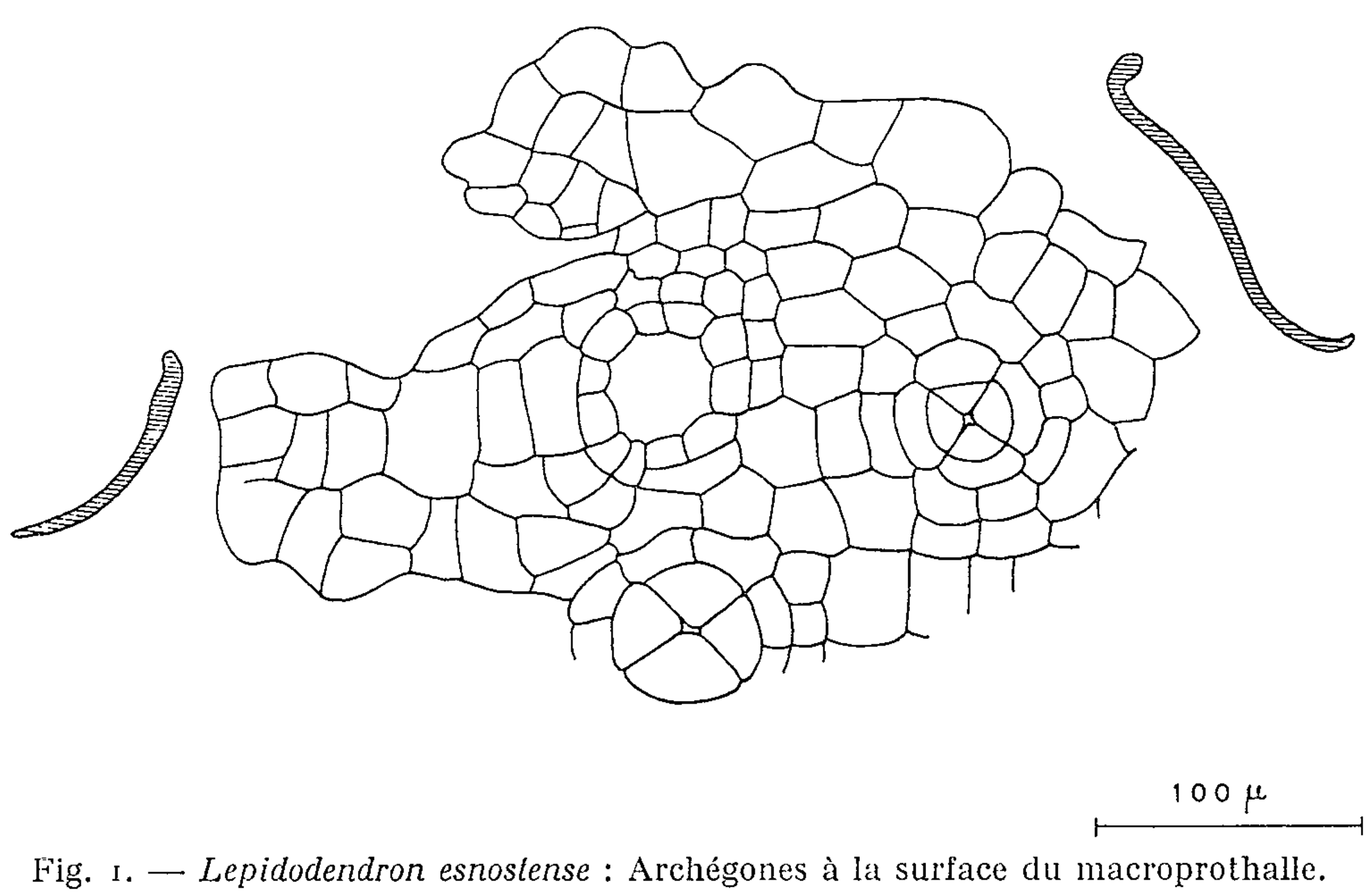



Fig. 1. — *Lepidodendron esnostense* : Archégones à la surface du macroprothalle.

Cela souligne l'intérêt de la découverte de Gordon qui, en 1910, observa pour la première fois un archégone bien conservé ([5]). A l'intérieur de la paroi d'une mégaspore de *Lepidodendron veltheimianum* ne subsistait qu'un lambeau de prothalle réduit à quelques cellules entourant un archégone à col légèrement saillant ([6]).

L'étude d'un matériel que nous avons récemment récolté à Esnost, près d'Autun, nous a permis d'obtenir des coupes sériées dans une mégaspore isolée que l'on peut rapporter au *Lepidodendron esnostense*.

Le prothalle est visible sur les quatre premières sections effectuées dans la moitié supérieure de la mégaspore, la cinquième est sensiblement équatoriale et la sixième montre la concavité de la paroi au fond de la spore. Les sections 1 à 5 correspondent aux figures 1 à 5 de la planche.

Le tissu gamétophytique proliférait jusqu'à l'intérieur de l'appendice trilobé qui surmontait ce type de spore. C'est ce que montrent les sections 1, 2, 3 et 4 où l'on peut voir les trois segments de cet appendice écartés de part et d'autre du massif cellulaire alors qu'ils sont coalescents dans une mégaspore non germée.

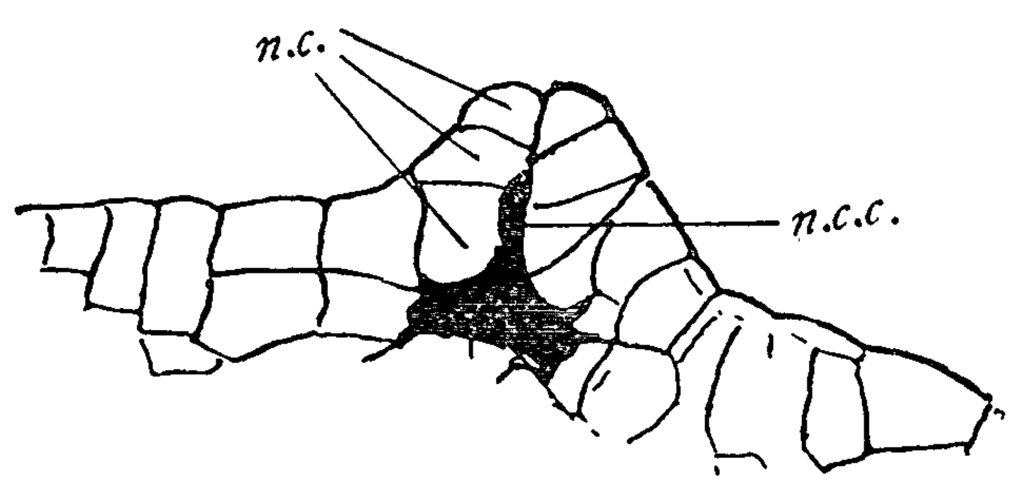



Fig. 2. — *Lepidodendron veltheimianum* : Archégone. n. c., cellules du col; n. c. c., cellules du canal du col. (extrait de Gordon, 1910). Même échelle que la figure 1.

La face supérieure du prothalle se trouvait mise à nu, il s'y développait plusieurs archégones. Sur la première dépelliculation réalisée très tangentiellement à cette surface (*fig.* 1 du texte et planche : *fig.* 1 et 6), on distingue en effet : un archégone remarquablement conservé dont on voit toute la zone apicale, un second sectionné transversalement au niveau du col, enfin une cavité hémisphérique qui peut être attribuée à un troisième archégone coupé au niveau du ventre.

Le premier archégone cité montre un col assez court dont les plans de recloisonnement sont très nets : deux plans verticaux perpendiculaires et même le plan horizontal qui recoupe les précédents en séparant les quatre cellules supérieures du col.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Figures 1 à 5. — Coupes transversales successives dans la mégaspore (même échelle).

Fig. 1. — Face supérieure du macroprothalle, section tangentielle intéressant seulement l'extrémité de deux des trois lobes de la paroi.

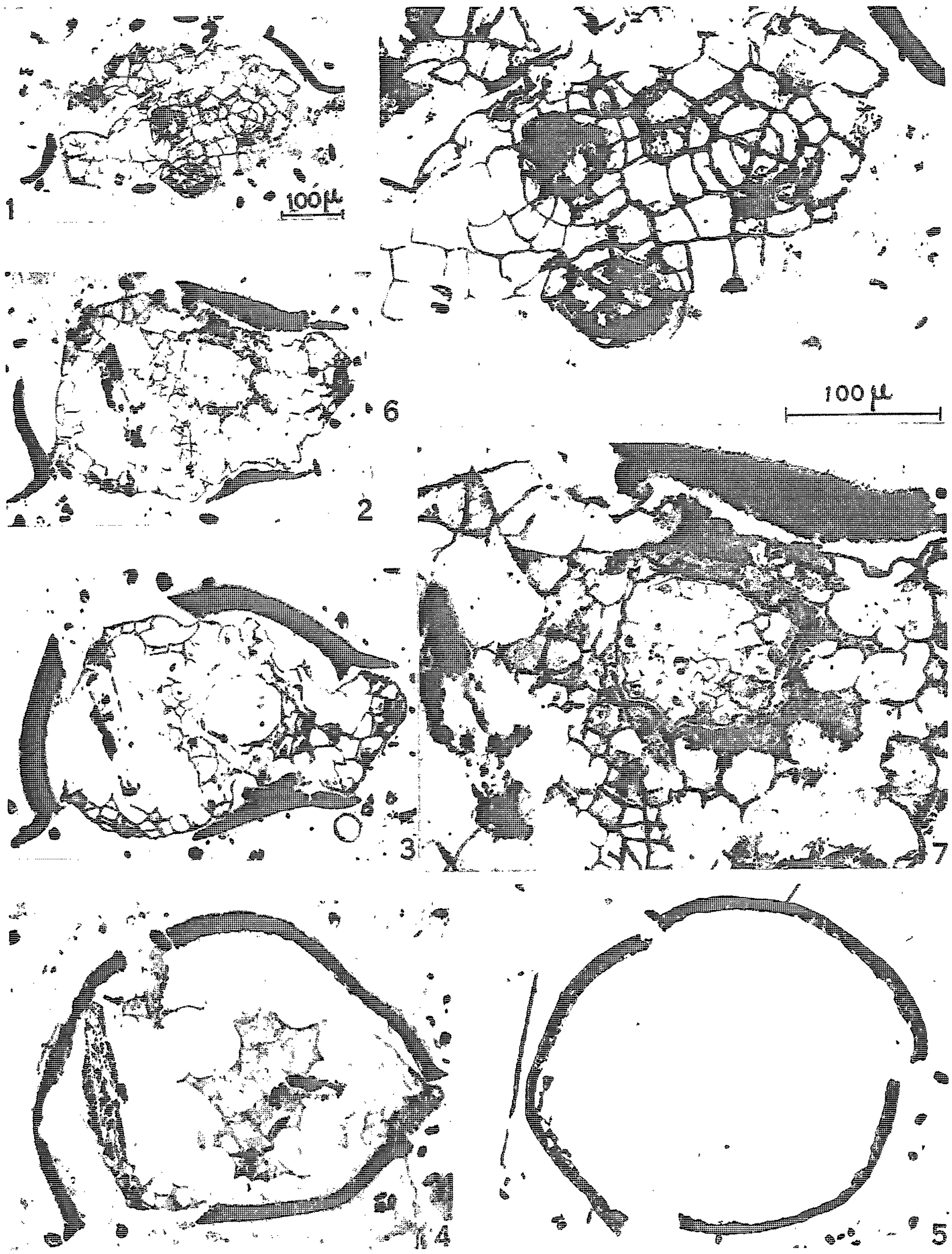
Fig. 2, 3 et 4. — Le prothalle remplit l'intérieur de la mégaspore.

Fig. 5. — Section équatoriale de la paroi, vide à ce niveau, révélant les trois lignes de rupture.

Fig. 6. — Les archégones. Détail de la figure 1.

Fig. 7. — L'embryon. Détail de la figure 2 (même échelle que la figure 6).

Les figures 2, 3 et 7 sont légèrement retouchées.


1
100μ
6
2
100μ
3
7
4
5

Dans l'archégone de *Lepidodendron veltheimianum*, en section longitudinale, Gordon figure deux rangées de trois cellules du col superposées. Un seul des plans verticaux est visible; par contre, il observe un deuxième plan horizontal séparant les cellules moyennes des cellules inférieures (*fig.* 2 du texte). Gordon en conclut que le col, formé de douze cellules, présentait un recloisonnement semblable à celui des Sélaginelles actuelles. D'après la figure qu'il donne, les quatre cellules inférieures sont enfouies dans le tissu gamétophytique. Vu par-dessus, l'archégone de *Lepidodendron*




Fig. 3. — *Lepidodendron esnostense* : Macrospore contenant un prothalle dont le repli accidentel a été interprété comme un archégone unique par Renault (1896). Coll. Roche, B. 11 (Muséum National d'Histoire naturelle, Paris).

*veltheimianum* aurait montré un col très court formé des huit cellules supérieures émergeant du prothalle. C'est exactement cette structure que l'on observe pour l'archégone de *Lepidodendron esnostense.* Il suffit de comparer les figures de ces deux organes connus l'un en section longitudinale, l'autre en vue apicale, pour se convaincre de leur similitude.

Par ailleurs, il convient de signaler la présence d'un petit massif cellulaire, à peu près circulaire, inclus dans la masse du prothalle, sur la dépelliculation n° 2 (planche : *fig.* 2 et 7). Ce tissu est constitué de cellules très petites, de taille à peu près uniforme et à parois minces, ce qui contraste avec les cellules de formes et de dimensions diverses du prothalle environnant. Étant donné sa situation au-dessous du premier archégone

mentionné, il est permis d'admettre que l'on est en présence de la section d'un embryon encore entièrement inclus dans les tissus du prothalle.

Malheureusement, cet embryon, le premier que l'on observe chez une Lépidodendracée, est très peu différencié et la section transversale dont nous disposons n'apporte aucun renseignement sur sa forme.

Les indications fournies par cet exemplaire d'Esnost confirment donc la structure, déjà décrite par Gordon, d'un archégone à col très court chez les Lépidodendracées. Elles apportent aussi la preuve de l'existence de plusieurs archégones à la surface du prothalle, contrairement à l'interprétation d'un archégone unique, à long col, donnée par Renault. Le nouvel examen (*fig.* 3 du texte) de la préparation de cet auteur, montre indiscutablement un tissu gamétophytique inclus, mais ce qui a été décrit et figuré comme un archégone n'est, en fait, qu'un repli accidentel de ce même tissu déformé au cours de la fossilisation, repli qui simule l'aspect du canal du col d'un archégone vu en section longitudinale.

Comme le laissent entrevoir la forme et l'ornementation de leur paroi, les mégaspores d'Esnost et de Pettycur appartenaient certainement à des espèces sensiblement différentes. La présence d'archégones semblables dans les deux cas permet d'étendre la conclusion de Gordon aux espèces voisines de *Lepidodendron veltheimianum*, peut-être même à tout le genre : il apparaît que le développement de l'archégone chez ces végétaux était exactement conforme à ce qu'il est chez les Sélaginelles.

En outre, la découverte de plusieurs archégones à la surface du prothalle constitue une preuve nouvelle de la grande similitude de structure des gamétophytes femelles chez ces Lépidodendracées et les Sélaginelles vivantes.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) *Flore foss. Bass. houil. perm. Autun Epinac* (*Atlas*, 1893, *pl.* 34, *fig.* 10 et 11).

(2) *Ibid.* (*Texte*, 1896, p. 182 et *fig.* 36).

(3) *Trans. Bot. Soc. Edinburgh*, 1908, 23, p. 330, *pl.* 7.

(4) *Studies*, 2e édit., Part I, 1908, p. 167.

(5) *Ann. Bot.*, 24, 1910, p. 821, *fig.* 1 *a* et 1 *b*.

(6) Un prothalle développé, montrant la trace de plusieurs archégones en coupe non axiale, a été décrit dans une mégaspore de Bothrodendracée par Mac Lean (*New Phyt.*, 11, 1912, p. 305).

(*Laboratoire de Morphologie végétale et Paléobotanique, Institut de Botanique, Montpellier.*)

SÉISMOLOGIE. — *Sur les enregistrements séismiques associés à la catastrophe de la digue de Vajont du 9 octobre 1963.* Note (*) de MM. **Élie Peterschmitt** et **Guido de Visintini**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les enregistrements séismiques sont caractérisés par une prépondérance anormale d'ondes de volume à grande période, dues aux vagues provoquées dans la retenue du barrage de Vajont par l'éboulement générateur de la catastrophe.

La catastrophe qui, le 9 octobre 1963, s'est abattue sur la vallée de la Piave, a été accompagnée d'enregistrements séismiques en un certain nombre de stations européennes, jusqu'à une distance d'environ 2 000 km. L'aspect des enregistrements est caractérisé par un développement très important et anormal d'ondes à périodes dépassant 30 s survenant conjointement avec des ondes à courte période.

En raison des circonstances très particulières qui ont conduit à la catastrophe, plusieurs sources d'énergie séismique peuvent être envisagées :

*a.* un séisme naturel a pu provoquer et précéder l'éboulement générateur de la catastrophe : un volume de terre et de roche, estimé à une valeur de 200 à 300 millions de mètres cubes, s'est détaché du mont Toc et s'est abattu dans la retenue créée par la digue de Vajont. La mise en mouvement d'une telle masse en *équilibre stable* nécessite une impulsion séismique très importante : on peut estimer que l'intensité macroséismique épicentrale aurait dû atteindre au moins le degré IX de l'échelle internationale. Les séismogrammes enregistrés à la suite d'un tel séisme auraient dû se présenter sous l'aspect habituel caractérisé aux distances inférieures à 1000 km par la présence d'ondes à courte période prédominantes;

*b.* le glissement de terrain s'est vraisemblablement effectué par phases successives de plus en plus violentes et rapprochées engendrant essentiellement des ondes à courte période;

*c.* les vagues d'une hauteur de 100 m provoquées dans la retenue par l'éboulement, ont créé, d'une part un très important coup de bélier contre le barrage, d'autre part se sont propagées jusqu'à une distance de 1500 m au-delà de l'extrémité amont de la retenue. Des ondes à grande période ont pu être provoquées par ces vagues exceptionnelles;

*d.* la vague aval ayant déferlé au-dessus du barrage, s'est abattue sur le fond de la vallée ancienne. La chute d'une masse d'eau estimée à plus de 20 millions de mètres cubes d'une hauteur moyenne de 300 m, a pu être à l'origine d'ondes à grande période.

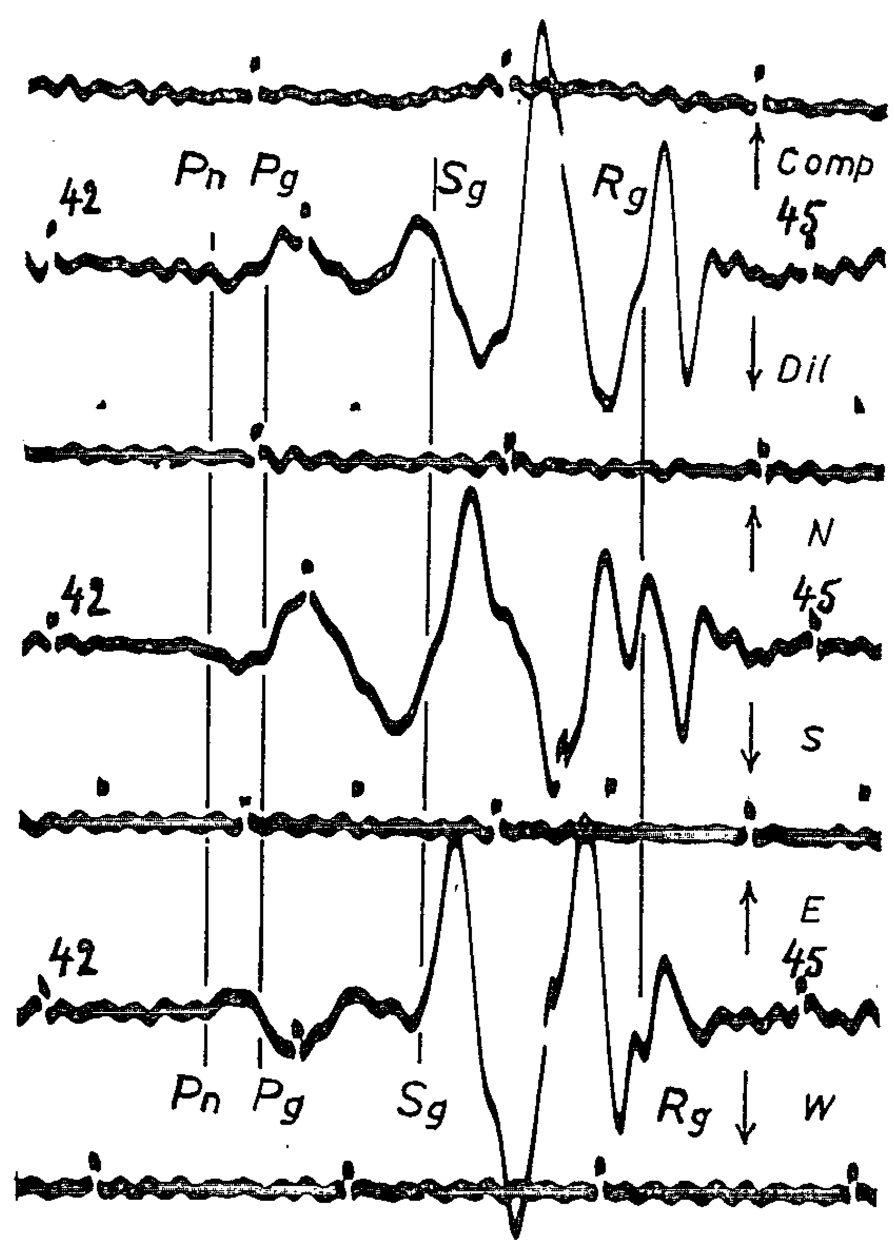
Nous avons disposé pour cette étude des enregistrements obtenus en 27 stations, de même que les données des bulletins de huit autres stations européennes. Dans l'analyse nous avons distingué les ondes à période courte (inférieures à 3 s environ), de celles des ondes à grande période.

Quelle que soit la source d'ébranlement, nous avons adopté les coordonnées suivantes :

46° 16,0′ N; 12° 20,3′ E; $h = 700$ m.

ONDES A COURTE PÉRIODE. — Malgré la grande sensibilité des séismographes à courte période utilisés actuellement, l'analyse des enregistrements s'est révélée très délicate, d'une part par la faiblesse des phases enregistrées, d'autre part par leur multiplicité.

Il est possible de définir néanmoins des ondes Pg et Sg correspondant




Enregistrement Ewing-Press de Stuttgart de 21 h 42 m à 21 h 45 m.
Grandissement maximal : 750; correction de pendule : + 0,2 s.

à deux chocs, d'heures origines respectivement voisines de 21 h 41 m 12 s et 21 h 41 m 27 s. D'après certaines émergences très faibles, une émission d'énergie séismique a pu avoir lieu dès 21 h 40 m 04s.

ONDES A GRANDE PÉRIODE. — Ces ondes apparaissent le mieux sur les séismographes à très grande période de type Ewing-Press (*fig.*). Mais elles sont également très nettement visibles sur d'autres instruments de type très divers : Galitzine, Wiechert, Kirnos, de Quervain-Piccard.

Contrairement aux observations faites à l'occasion de l'analyse des ondes à courte période, il a été possible de tracer sans difficultés des hodochrones. Les ondes suivantes ont pu être mises en évidence :

*a. Onde* Sg 1. — Malgré sa période de l'ordre de 20 s, cette onde ne peut être interprétée comme une onde superficielle, soit de Love, soit de Rayleigh.

D'après les mouvements du sol en diverses stations, il s'agit d'une onde transversale à composante verticale importante. Observée en 15 stations situées à des distances comprises entre 130 et 175 km, son équation de propagation, déterminée par la méthode des moindres carrés, s'écrit :

$$t = 21\text{ h }41\text{ m }39,5\text{ s} \pm 1,5\text{ s} + \frac{D}{3,33 \pm 0,03}$$

La vitesse de propagation de 3,33 km/s conduit à interpréter cette onde comme une onde Sg ayant parcouru les couches cristallines supérieures de l'écorce terrestre. On remarquera que l'heure origine de cette onde Sg 1 est postérieure d'au moins une demi-minute à celles des ondes à courte période.

*b. Onde* Sg 2. — Cette onde visible en 14 stations, souvent perturbée par l'onde Sg 1, doit être considérée comme la répétition de celle-ci. Elle présente la même vitesse de propagation et les mêmes caractéristiques d'amplitudes. La différence de temps moyenne entre les deux ondes Sg est 34 s, de sorte que l'heure origine de l'onde Sg 2 est 21 h 42 m 14 s environ.

*c. Onde* Rg 2. — Cette onde présente une période nettement plus faible que les deux précédentes, de l'ordre de 8 s seulement. Elle est polarisée dans un plan vertical et sa vitesse de propagation est de 2,8 km/s, de sorte que cette onde doit être rapprochée des ondes de type Rayleigh liées à la partie supérieure de l'écorce. Son heure origine est, aux erreurs près, identique à celle de l'onde Sg 2. Une onde Rg 1 qui serait associée à l'onde Sg 1 ne peut être mise en évidence de façon sûre.

*d. Onde* Pg 1. — Cette onde est visible seulement sur les inscriptions fournies par les séismographes Ewing-Press de Trieste, Stuttgart et Strasbourg, stations situées à des distances respectives de 127, 366 et 430 km. Elle présente les caractéristiques d'une onde longitudinale de compression. En admettant l'heure origine de l'onde Sg 1, sa vitesse moyenne de propagation est voisine de 5,2 km/s. Malgré la faible valeur de ce nombre nous interprétons cette onde en tant qu'onde Pg 1, associée à l'onde Sg 1.

Les premières émergences notées à Stuttgart et à Strasbourg précédant l'onde Pg 1 de 14 à 16 s respectivement correspondent à une onde également longitudinale qui peut être interprétée en tant qu'onde Pn 1 ayant subi deux réfractions à la surface de Mohorovicic.

Données macroséismiques. — D'après l'enquête effectuée sur place par l'un de nous (G. de V.), l'intensité macroséismique n'a pas dépassé les degrés III-IV de l'échelle internationale dans les villages de Erto, Casso et Cimolais, dont les distances au foyer moyen sont comprises entre 2 et 8 km.

Conclusion. — L'analyse des résultats énoncés conduit aux conclusions suivantes :

*a*. Aucune observation ne permet de conclure à un séisme naturel préliminaire qui aurait provoqué l'effondrement d'une masse en *équilibre stable*.

*b*. Les ondes à courte période sont très probablement dues aux phases successives de l'effondrement.

*c*. Le rattachement des ondes à grande période à deux heures origines postérieures à celles des chocs préliminaires suggère que ces ondes ont été engendrées par les mouvements de l'eau dans la retenue en partie comblée par l'éboulement.

Il est regrettable que nous n'ayons pu disposer des données de stations plus proches que celles de Trieste (127 km). De telles données auraient fourni des renseignements précieux sur les phénomènes ayant précédé l'éboulement.

(*) Séance du 17 février 1964.

(*Institut de Physique du Globe de Strasbourg*
et *Osservatorio Geofisico Sperimentale de Trieste.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Géomorphologie sous-marine de la « Fosse du Croisic »*. Note (*) de M. **Jean-René Vanney**, présentée par M. André Gougenheim.

A environ 12 milles au Sud du Croisic, la carte marine n° 4902 signale par quelques cotes une dépression que les pêcheurs croisicais appellent le « Grand Trou ». Au cours d'une mission récente (été 1963), nous avons, à bord du *Kornog* (1), fait un levé géologique et sédimentologique de cette région. Une carte bathymétrique (*fig.* 1) en a été dressée (2).

Il s'agit d'une dépression longue de 25 km, orientée du Nord-Est au Sud-Ouest, dans laquelle deux régions fort différentes peuvent être distinguées. Tout d'abord, à l'Est, une large cuvette alvéolaire de 13 km (Est-Ouest) sur 6 (Nord-Sud), se creuse entre les plateaux de la Banche et de la Lambarde, et le chenal du Sud menant à l'estuaire de la Loire. Elle est peu profonde (30 à 35 m au maximum) mais dissymétrique : les points les plus bas sont au Sud de la Banche, au pied d'un talus en pente raide; le versant méridional, peu incliné, conduit à un plateau vers 20 m de profondeur. A l'Ouest de cette cuvette, s'allonge la « fosse » proprement dite, de longueur identique, mais de morphologie totalement opposée. Elle est infiniment plus étroite (en moyenne 700 m) et limitée par deux parois en pente forte descendant de 20 à 60 m environ, soit une dénivellation identique à celle des petites fosses de la Manche (3). Le point le plus bas est à 66 m (4). On peut cependant noter, comme pour la Manche, une légère dissymétrie opposant un versant nord en pente raide et un talus plus doux lui faisant face, particulièrement aux deux extrémités (*fig.* 2).

Son profil longitudinal est régulier et se maintient à la profondeur de 60 m sur plus de 5 km. Vers l'Ouest, elle se ferme par une contrepente marquée qui ramène le fond à la profondeur générale de 30-35 m. A l'Est, la fosse est reliée à la cuvette par un chenal de raccordement (pente du talweg : 0,3 %). Les plateaux qui l'encadrent, de topographie heurtée, sont entaillés de petites dépressions à fond plat. Les deux versants sont échancrés de ravins en général courts, sauf au Sud, où ils présentent la forme de petites vallées affluentes.

Les plateaux sont modelés dans un calcaire grenu légèrement sableux, très comparable aux échantillons récoltés sur les bancs sous-marins les plus proches (Banche, Guérande), au Sud de Belle-Ile et dans le Mor Bras (5) et très vraisemblablement d'âge éocène (Lutétien). Des galets en majorité calcaires, sont épars sur ces fonds durs mais plus abondants au Sud de la cuvette où ils forment une véritable terrasse. Les parties les plus profondes ne sont pas formées de galets, comme dans les fosses

de la Manche (6), mais revêtus de sables et de sablons sur les bords, puis de vase plus ou moins sableuse en-dessous de 30 m. L'issue occidentale est uniformément couverte par une gravelle très ensablée.

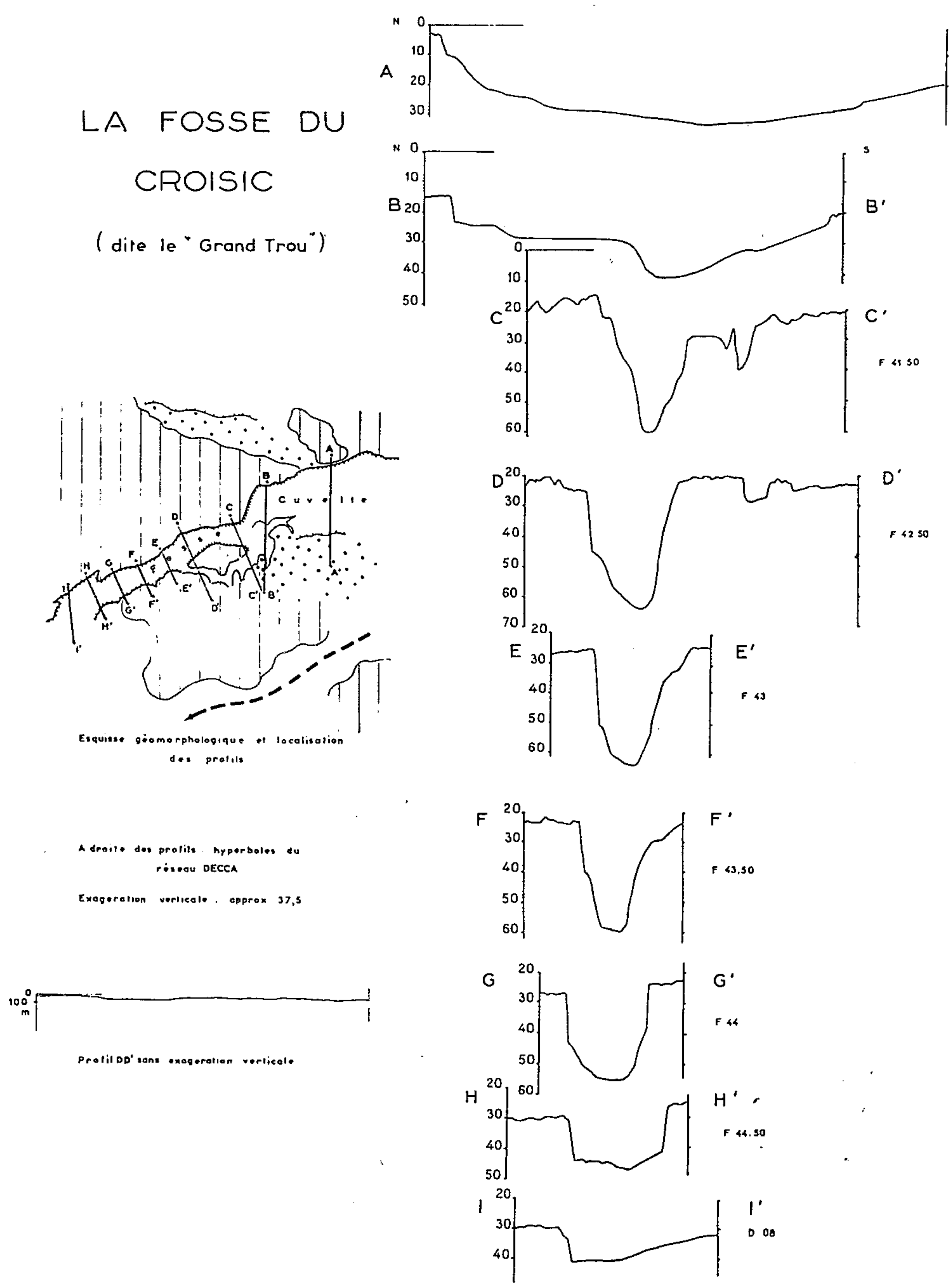



Fig. 1. — Carte bathymétrique de l'ensemble de la dépression.

Dans toute la région considérée, les courants de marée sont faibles et ne dépassent que très rarement la vitesse de 1 nœud en surface. L'explication récemment proposée par D. T. Donovan et A. H. Stride (7) et faisant intervenir le creusement par les courants de marée, est inap-

plicable ici. En outre, la dissolution actuelle des calcaires est très problématique et incapable, par ailleurs, de créer des formes aussi complexes. Il ne peut donc s'agir que d'une topographie « fossile », modelée par un fleuve, au cours d'une régression marine. L'alignement de la fosse, l'abrupt du versant nord, pourraient suggérer que la vallée initiale s'était installée le long d'une faille. Mais il convient de remarquer que cette dernière ne correspondrait à aucun alignement structural connu sur le continent,

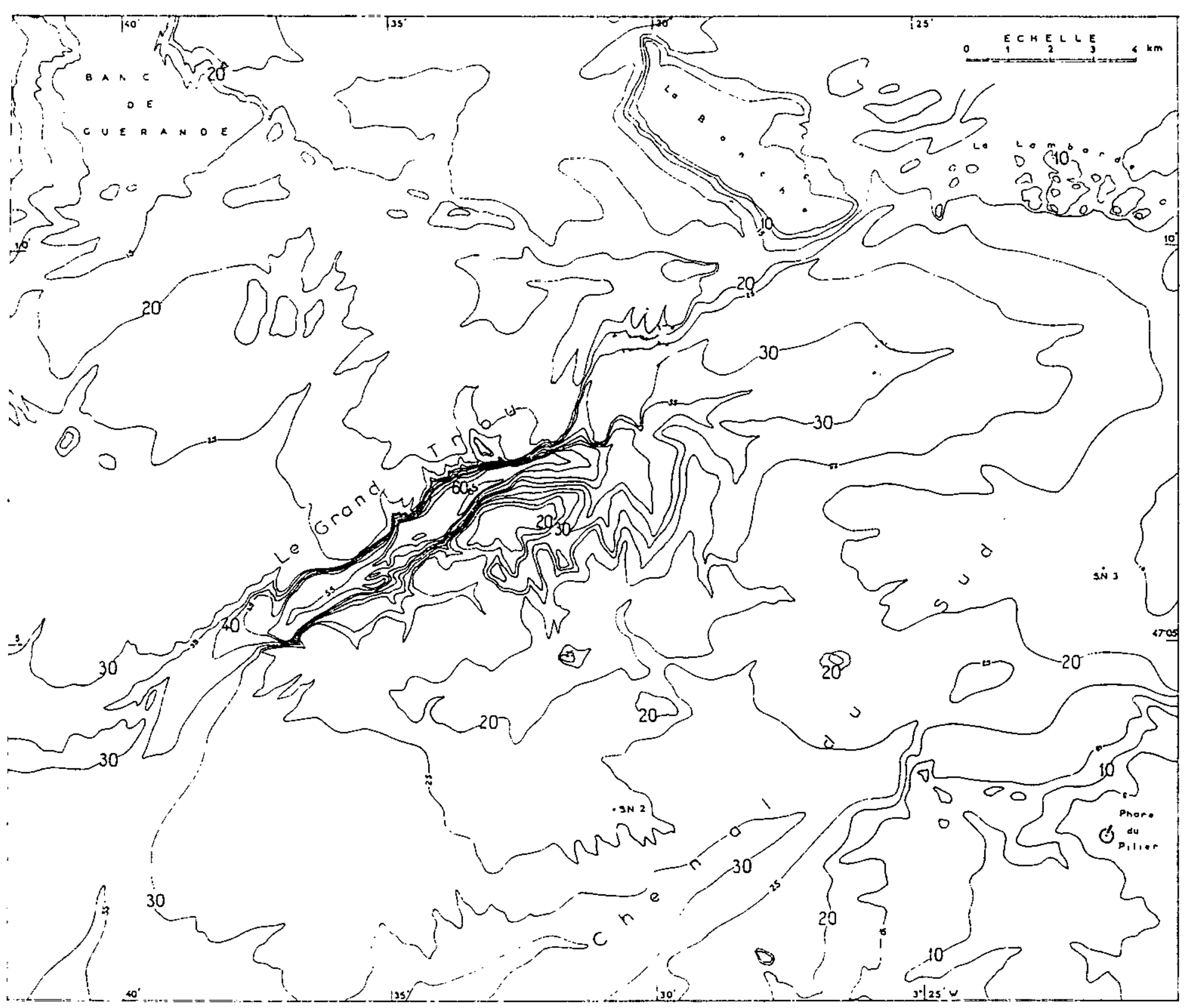



Fig. 2. — Profils transversaux.

et serait même orthogonale aux grandes cassures décrites dans la partie méridionale du massif armoricain ([8]). Il faudrait alors supposer que la plate-forme continentale possède ses déformations propres, postérieures à l'Éocène.

La forme d'ensemble, la nature géologique des fonds seraient des arguments en faveur de l'origine karstique de cette vallée. Cette interprétation semble se heurter à un certain nombre de difficultés, telles que les dimensions plus grandes que celles des dépressions karstiques émergées, et notre ignorance quant à l'épaisseur de la couverture calcaire. Des travaux ultérieurs détermineront la part qui revient à l'érosion karstique : présentement, nous interprétons la « fosse du Croisic » comme la trace

d'un passage très probable de la Loire. La partie la plus étroite serait une gorge entaillée dans la couverture et peut-être dans un bombement orienté Nord-Ouest au Sud-Est (surimposition ou voire même antécédence). La cuvette amont, élargie dans les calcaires, selon des processus non encore définis, a été partiellement ennoyée par des nappes détritiques. A l'emplacement actuel du chenal du Sud, graviers et sables fossilisent une autre vallée, issue très vraisemblablement de la baie de Bourgneuf. En définitive, quelle que soit l'origine de la dépression du Croisic, son existence actuelle, ainsi que celles des autres fosses sous-marines précontinentales, peut s'expliquer par un comblement inachevé ou interrompu. Mais l'explication de cette immunité ne peut être entreprise que dans une interprétation d'ensemble de la morphologie sous-marine au large de la Loire.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) Navire de recherches océanographiques du C. N. R. S., géré par A. Guilcher (Sorbonne).

(2) Cotes évaluées par rapport au niveau des plus basses mers. L'équidistance des courbes est de 5 m. Les sondes ont été enregistrées à l'aide du sondeur Atlas et les profils réalisés selon les hyperboles vertes ou rouges du réseau Decca. La correction de salinité fut négligée : on a seulement tenu compte de la dénivellation de marée (référence : Le Pouliguen).

(3) G. Boillot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 156; 257, 1963, p. 3963 et 4199.

(4) La cote 70 m, portée sur la carte marine, n'a pas été retrouvée.

(5) J.-R. Vanney, *Cahiers Océanographiques* (sous presse).

(6) F. Hinschberger, *Norois*, n° 39, 1963, p. 217-233.

(7) D. T. Donovan et A. H. Stride, *Geol. Mag.*, 98, n° 5, 1961, p. 393-398; A. H. Stride, *Quart. J. Geol. Soc.*, 119, 1963, p. 175-199.

(8) A. Guilcher, *Le relief de la Bretagne méridionale*, 1948; M. Ters, *La Vendée littorale*, 1961.

(*Institut de Géographie de l'Université de Paris.*)

HYDROLOGIE. — *Sur l'analyse des hydrogrammes.* Note (*) de MM. **Remigio Valdes** et **Enzo Levi**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note antérieure [1], nous avons exposé une méthode théorique permettant de réaliser la décomposition d'un hydrogramme dans ses composantes simples, sans utiliser de donnée pluviométrique ou relative à la physiologie du bassin versant. Nous allons décrire un procédé qui permet d'adapter cette méthode au calcul numérique et donner une application.

Si, au lieu de partir de la considération du rapport $\mathcal{L}(F)/s\,\mathcal{L}(H_0)$, nous considérons le rapport $\mathcal{L}(F)/\mathcal{L}(H_0)$, nous obtenons

$$\frac{\mathcal{L}(F)}{\mathcal{L}(H_0)} = \mathcal{L}(K), \tag{1}$$

$K(t)$ étant la somme

$$K(t) = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \delta(t - t_i), \tag{2}$$

où $\delta$ représente la fonction delta de Dirac. Afin de faciliter la convergence des calculs, nous avons remplacé la transformation de Laplace par la transformation exponentielle de Fourier, pour laquelle il existe une formule tout à fait analogue à (1). Si l'on représente par $f(s)$, $h(s)$ et $k(s)$ les transformées de Fourier $F(t)$, $H_0(t)$ et $K(t)$, on a

$$k(s) = \frac{f(s)}{h(s)}. \tag{3}$$

Étudions les fonctions $F(t)$ et $H_0(t)$ dans l'intervalle de temps (o, T) pour lequel nous connaissons les valeurs dans les $2m+1$ instants équidistants

$$t_{-m} = 0, \quad t_{-m+1}, \quad \ldots, \quad t_0, \quad \ldots \quad t_{m-1}, \quad t_m = T.$$

Effectuons le changement d'origine et d'échelle

$$t' = \pi\left(\frac{2t}{T} - 1\right)$$

de façon à transformer l'intervalle (o, T) dans l'intervalle $(-\pi, \pi)$. On sait de la théorie des séries de Fourier qu'il est possible d'écrire

$$F(t') = \sum_{j=-m}^{m} C_j(F)\, e^{ijt'}, \qquad H_0(t') = \sum_{j=-m}^{m} C_j(H_0)\, e^{ijt'},$$

où les coefficients $C_j$ se calculent par des formules connues [2].

Il est facile de prouver que, dans ces conditions, si l'on remplace en (3) les développements ainsi obtenus, on en déduit les $2m+1$ relations

$$K(s'_j) = \frac{C_j(F)}{C_j(H_0)}$$

$s'_j$ étant la valeur de $s$ qui correspond à la valeur $t'_j$ de $t'$.

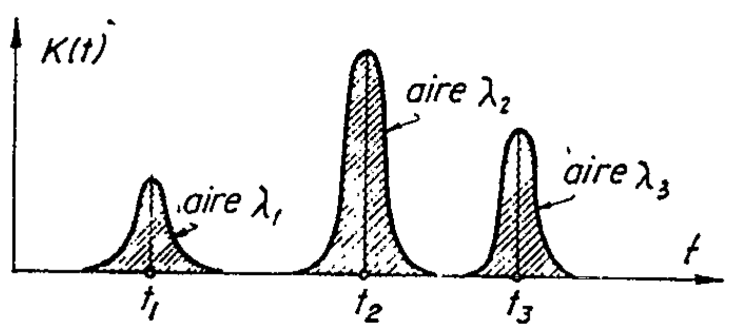



Fig. 1.

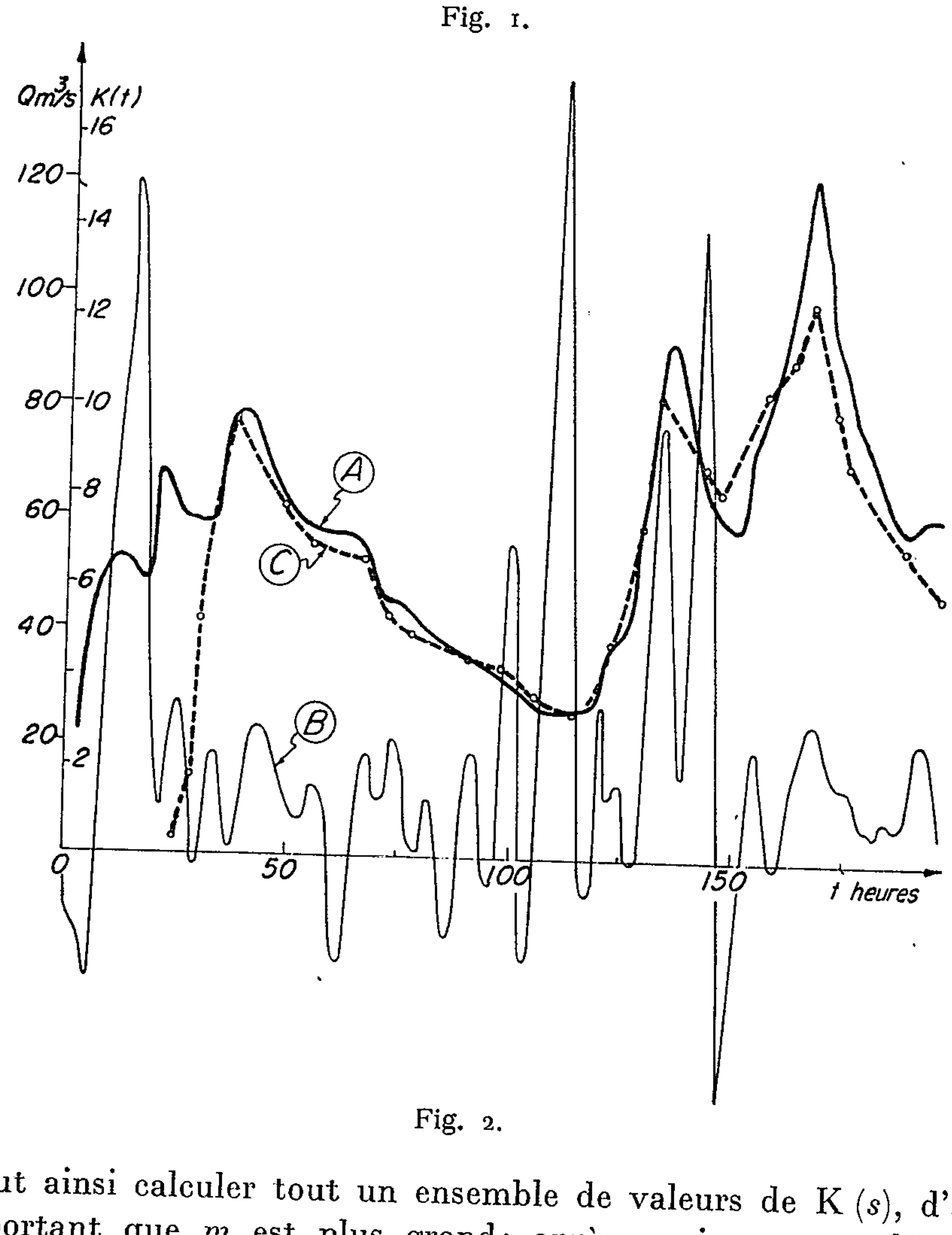



Fig. 2.

On peut ainsi calculer tout un ensemble de valeurs de K $(s)$, d'autant plus important que $m$ est plus grand; après quoi on peut déterminer aisément par une antitransformation de Fourier réalisée par calcul numérique ([3]) la fonction K $(t)$. Or, on déduit de la définition (2) de K $(t)$ que sa représentation graphique doit consister en une série de cloches allongées, dont les centres correspondent aux abscisses $t_1$, $t_2$, ..., $t_n$ et les aires

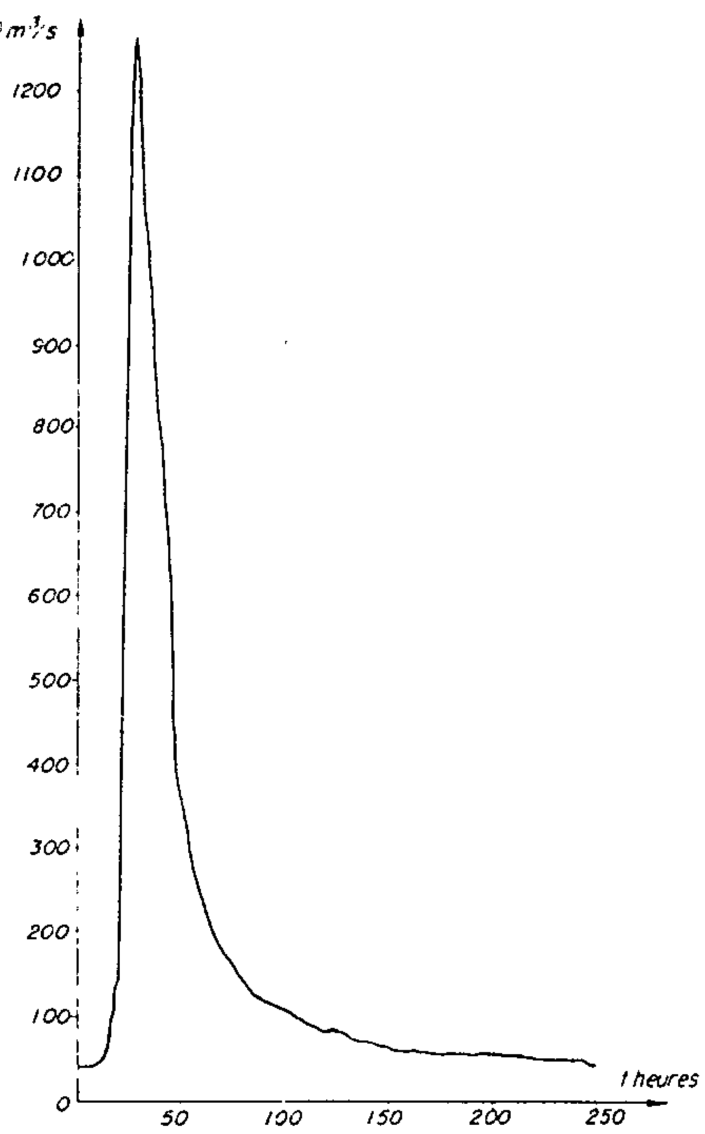

Q m³/s
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
50
100
150
200
250
t heures

Fig. 3.

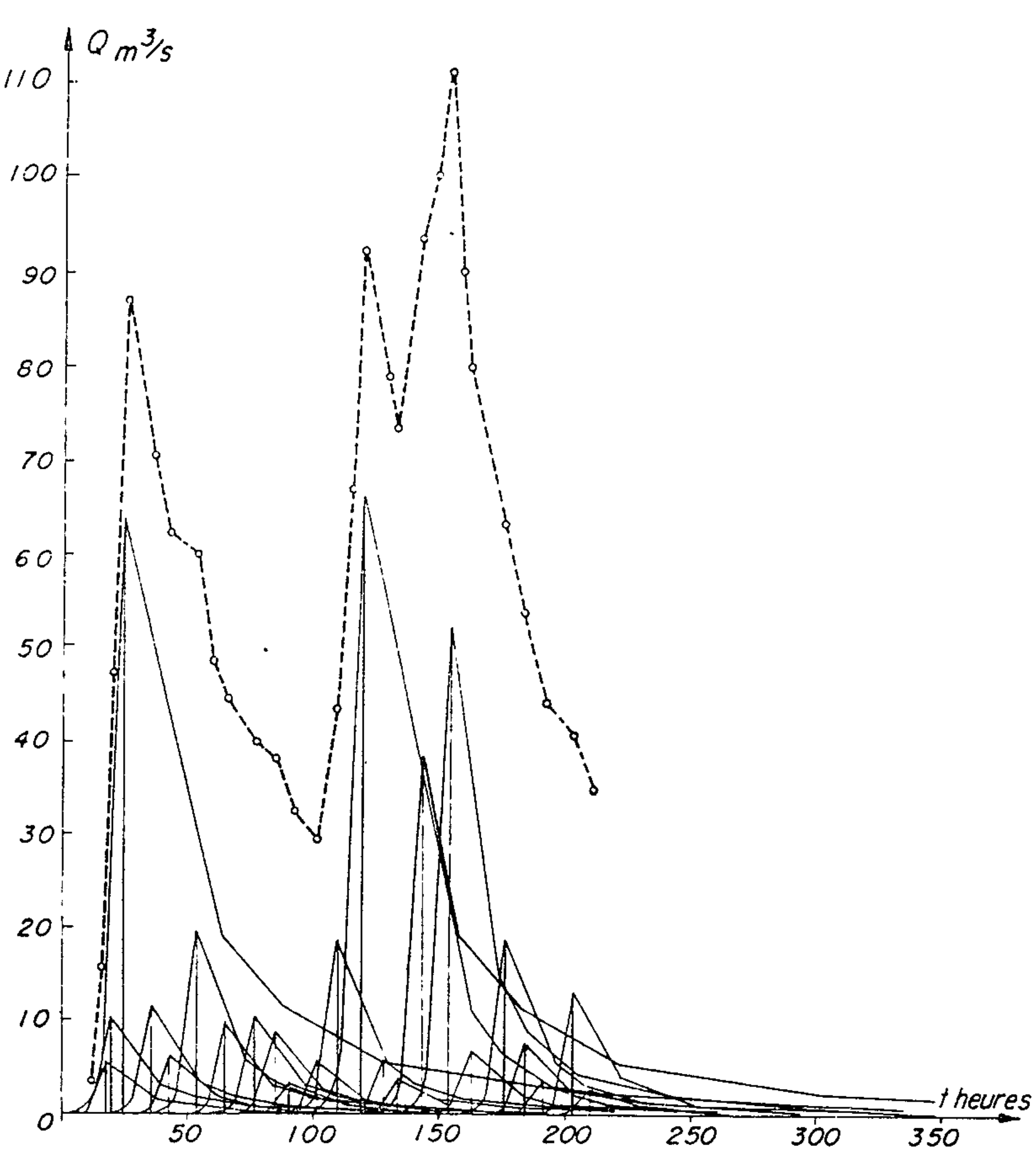

Q m³/s
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
50
100
150
200
250
300
350
t heures

Fig. 4.

sont approximativement $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ (voir *fig.* 1). Donc, une fois tracé le graphique de K $(t)$, on peut en tirer aisément les instants $t_i$ origines des hydrogrammes simples composants, ainsi que les ordonnées maximales $\lambda_j$.

Avec la collaboration de MM. V. Pastor et R. Balcàrcel, nous avons réalisé une application pratique de la méthode, en analysant un hydrogramme plutôt compliqué du Rio Tuxpan, jaugé dans la station hydrométrique de Quito, Gro., avec des débits variables entre 16 et 122 $m^3/s$ (courbe A de la figure 2). Dans la même station on disposait de l'hydrogramme d'une autre crue, qui avait atteint le maximum de 1270 $m^3/s$, et qui, à cause de l'époque ordinairement sèche et de l'intensité exceptionnelle de la pluie, avait l'aspect d'un hydrogramme simple (*fig.* 3). Malgré la notable différence de grandeur entre les débits des deux hydrogrammes, et justement pour éprouver la méthode dans des conditions particulièrement défavorables, nous avons essayé d'obtenir du deuxième, l'hydrogramme unitaire nécessaire à l'analyse du premier.

Le calcul, réalisé comme indiqué plus haut, donne la courbe de la fonction K $(t)$ (courbe B de la figure 2), de laquelle on a pu obtenir en grandeur et position les hydrogrammes simples composants, tracés sur la figure 4. La courbe pointillée de cette figure représente la somme graphique des hydrogrammes simples; nous l'avons reproduite sur la figure 2 avec le nom de courbe C, afin de faciliter sa comparaison avec la courbe initiale A.

On voit que l'approximation obtenue dans l'intervalle de temps compris entre 30 et 190 h est très satisfaisante; par contre, les écarts observés avant les 30 h s'expliquent par le fait que, dans les calculs, il n'a pas été tenu compte de toutes les évolutions antérieures de la crue.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) E. Levi, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5176.

(2) *Voir*, par exemple, C. Lanczos, *Applied Analysis*, Prentice Hall, 1956, p. 229-235.

(3) On a utilisé une formule suggérée par V. V. Solodovnikiv, *Statistical Dynamics of Automatic Systems*, Dover, 1960, p. 31.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructure des cellules du scutellum du* Triticum vulgare *Vill. au cours des premières phases de la germination.* Note (*) de Mme **Arlette Nougarède** et M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au début de la germination, la dégradation des substances protéiniques des vacuoles est accompagnée d'une augmentation des ribosomes dans le hyaloplasme. Simultanément, les mitochondries se structurent. Le réticulum endoplasmique devient très abondant dans l'épiderme du scutellum. Dès que les vacuoles ont grandi, la densité des ribosomes décroît dans le hyaloplasme.

Lors de la germination, les auxines paraissent intervenir ([1]) au niveau des cellules à aleurone du scutellum; avant de préciser leur mode d'action, il était opportun de connaître l'évolution infrastructurale de ces cellules.

Les cellules à aleurone ont fait autrefois l'objet d'importants travaux [([2]), ([3])]. Récemment, Godineau ([4]) analyse l'évolution cytologique et histochimique des « vacuoles » aleuriques du caryopse d'Orge, au cours de la germination. Graham et coll. ([5]) isolent et caractérisent les protéines de l'albumen du Blé. Poux ([6]), après un examen en microscopie électronique des grains d'aleurone du Blé, confirme l'existence de phosphates dans les globoïdes et précise la localisation de la phosphatase acide dans la substance fondamentale protéique et autour des globoïdes.

Cependant, l'étude de la structure fine des cellules à aleurone, au cours de la maturation de la graine ou de l'hydratation germinative, n'est encore qu'à ses débuts. En effet, Setterfield et coll. ([7]) et Hřsel et coll. ([8]) révèlent seulement, par leurs recherches, la diversité et la complexité des problèmes que pose l'interprétation des structures.

Nous avons déjà précisé l'origine vacuolaire des grains d'aleurone ([9]) et suivi leur transformation lors de la germination ([10]). Nous décrirons ici l'évolution des cellules du scutellum lors de l'hydratation germinative, ceci pour mieux comprendre des résultats récemment obtenus ([11]) relatifs à l'action de l'acide β-indolylacétique au cours de l'imbibition. Les grains de Blé, préalablement imbibés (270 mn à 20°C; obscurité), ont été disposés dans des boîtes de Pétri sur papier filtre humide (20°C; obscurité) durant des temps croissants (270 mn à 6 jours).

L'hydratation, rapide dans les cellules épidermiques du scutellum, est beaucoup plus lente et irrégulière dans celles du parenchyme.

Après 270 mn d'imbibition, les *cellules parenchymateuses*, fixées au tétroxyde d'osmium (*fig.* 1), montrent de nombreuses plages arrondies portant des formations denses aux électrons. Ces éléments sont reconnaissables comme la substance fondamentale protéinique des grains d'aleurone, *ga*, pourvus de plusieurs globoïdes, *go*. Entre les grains d'aleurone, le

cytoplasme est chargé de corps, *gl*, de nature lipidique, comme permettent de l'affirmer les réactions histochimiques effectuées *in vivo* ou sur des sections d'échantillons inclus dans la paraffine. Après fixation au permanganate de potassium, les grains d'aleurone (*fig.* 2, *ga*) sont bordés d'une nette membrane ou tonoplaste, *to* et leurs globoïdes, *go* sont peu ou mal conservés ainsi que les lipides, *gl*. On remarque des membranes ergastoplasmiques (*fig.* 2, *er*), des plastes (*fig.* 3, *p*) et des profils irréguliers de mitochondries (*fig.* 2 et 3, *mi*) reconnaissables à leur double membrane externe et aux sections de quelques rares crêtes ou vésicules internes. Certains éléments entourés d'une membrane double (*fig.* 4, *mp*) aux bords irréguliers et digités ou « irregular shaped bodies » de Setterfield et coll. ([6]) montrent, après fixation osmique, une substance fondamentale très dense, des crêtes internes, *cr*, et des vésicules qui permettent de les identifier à des plastes, *p*.

Dès la réhydratation, les mêmes organites sont reconnaissables dans l'*épiderme*, où la dégradation des grains d'aleurone débute déjà (*fig.* 5, *ga*, comparer avec la figure 1). Les lipides, *gl*, sont entourés, après fixation osmique, d'une très fine pellicule. Entre les « vésicules » lipidiques la densité des grains ribonucléoprotéiques (RNP) du hyaloplasme est élevée.

Après 72 h d'hydratation, les grains d'aleurone de la plupart des *cellules parenchymateuses* (*fig.* 6, *ga*) sont encore reconnaissables, mais les vacuoles aleuriques originelles (*fig.* 6, *va*) se déforment, grandissent et confluent. Des membranes ergastoplasmiques (*fig.* 7, *er*) à surface lisse ou hérissée de grains RNP et des dictyosomes (*fig.* 8, *di*) sont identifiables dans un hyaloplasme où les ribosomes sont abondants. La densité des lipides diminue de leur périphérie jusqu'en leur centre, comme s'ils disparaissaient partiellement *au sein du hyaloplasme*. Dans les zones les moins riches en lipides, on remarque des chondriosomes (*fig.* 9, *mi* et *ch*) aux structures internes plus complexes et des plastes amylifères (*fig.* 10, *pa*) aux bords encore onduleux.

### Explication des Figures.

Fig. 1 et 4, 5 à 10 et 13 à 15 : Fixation : $OSO_4$; contrastant : acétate d'uranyle.
Fig. 2, 3, 11 et 12 : Fixation : $KMnO_4$ (1 %; 45 mn; 20°C).

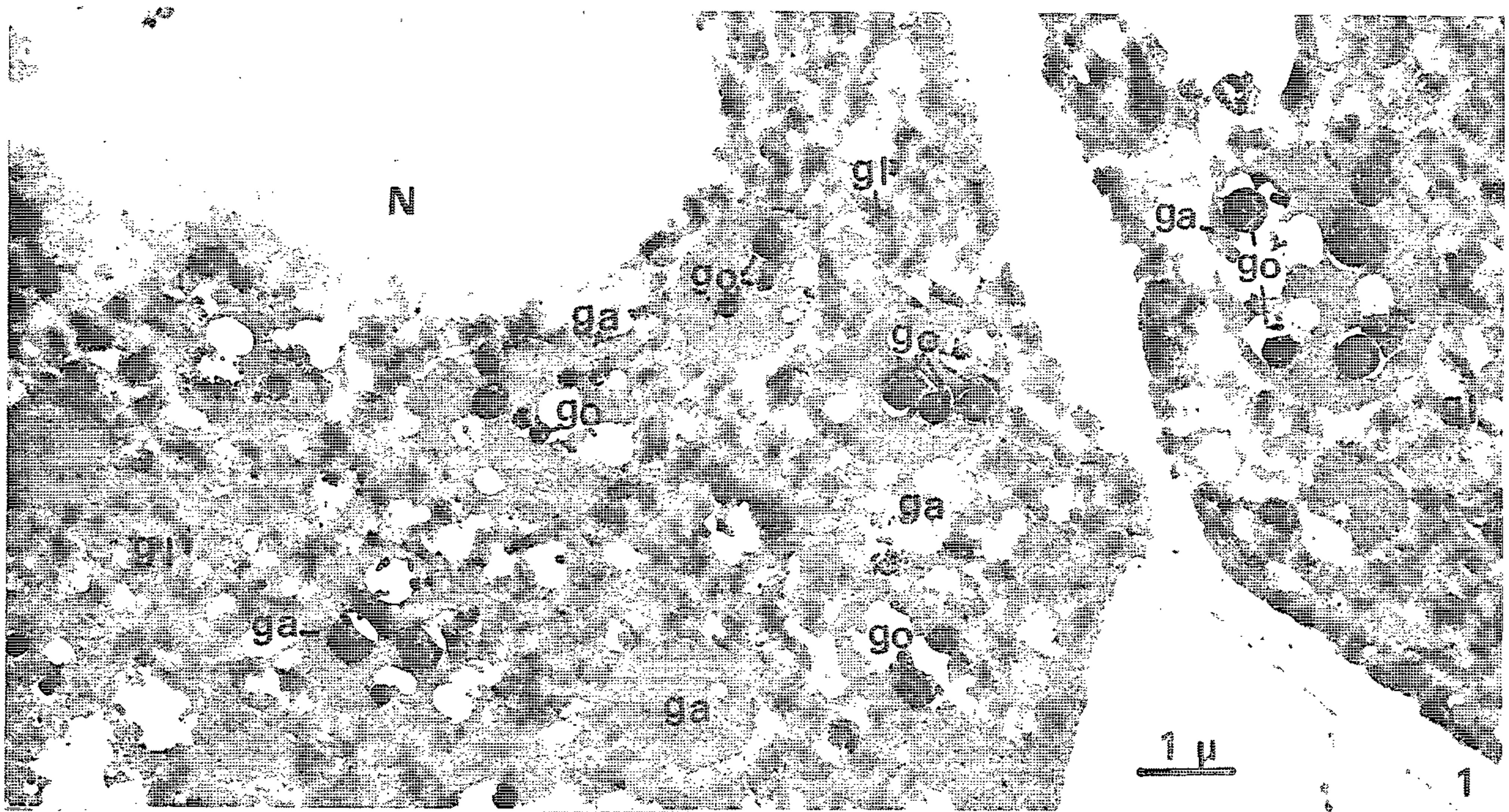
*ch*, chondrioconte; *di*, dictyosome; *er*, ergastoplasme; *ga*, grain d'aleurone; *gl*, globule lipidique cytoplasmique; *go*, globoïdes; *mi*, mitochondrie; *mp*, membrane plastidale double; *N*, noyau; *p*, plaste; *pa*, plaste amylifère; *to*, tonoplaste; *tp*, trame vacuolaire protéinique; *v*, vacuole; *va*, vacuole aleurique; *ve*, vésicules.

Fig. 1 (G × 10 000). Fig. 2 et 3 (G × 34 000). — Cellules parenchymateuses (270 mn d'imbibition) (*voir* texte).

Fig. 4. — Aire cytoplasmique d'une cellule parenchymateuse; début de la réhydratation; plastes amiboïdes; hyaloplasme dense (G × 47 000).

Fig. 5. — Cellule épidermique; 270 mn de réhydratation; dégradation des grains d'aleurone (G × 33 750).

Fig. 6. — Cellules parenchymateuses; 72 h d'hydratation. Extension et confluence des vacuoles aleuriques (G × 7 500).


N
gl
go
ga
go
go
ga
gl
ga
go
ga
ga
go
1 µ
1

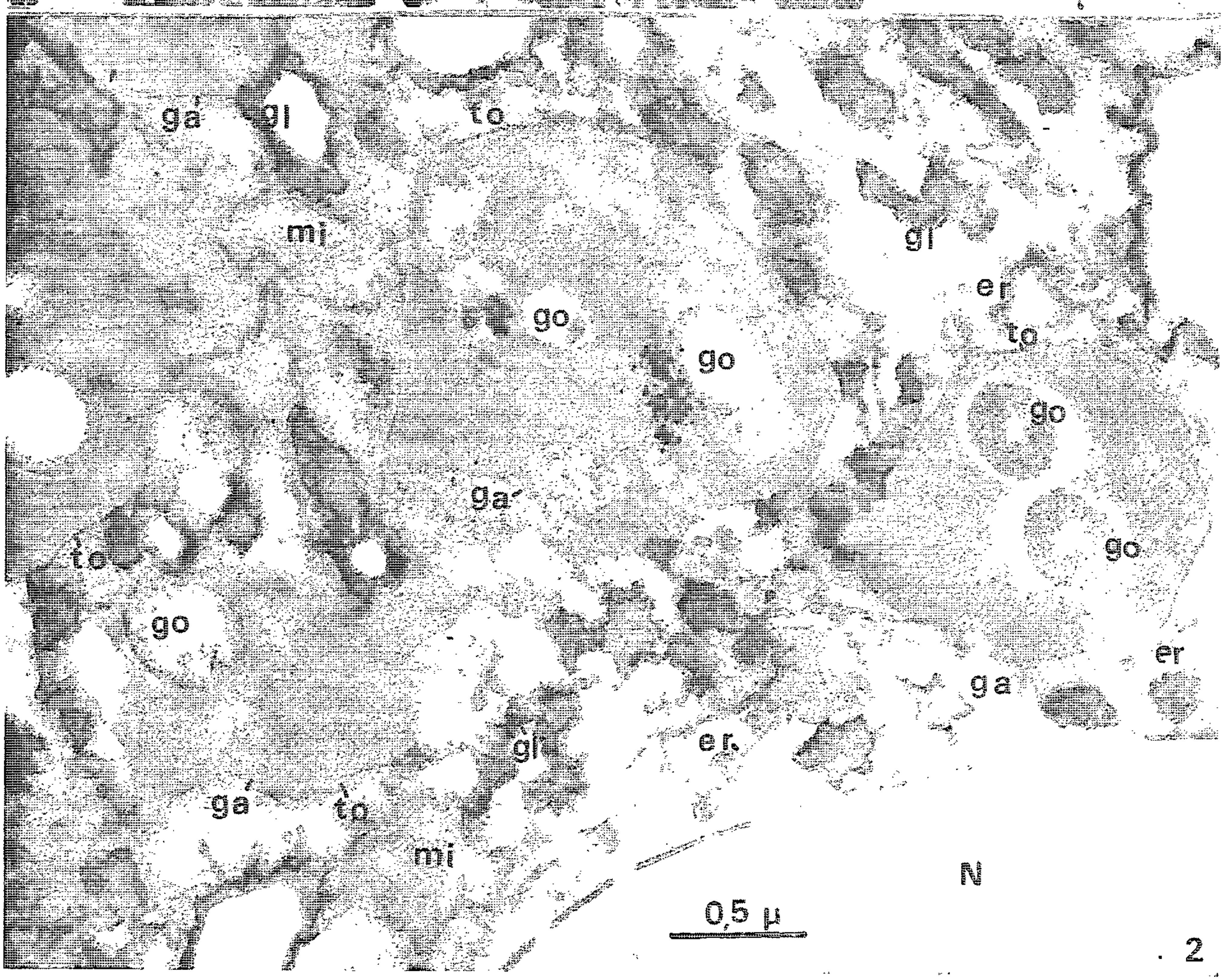
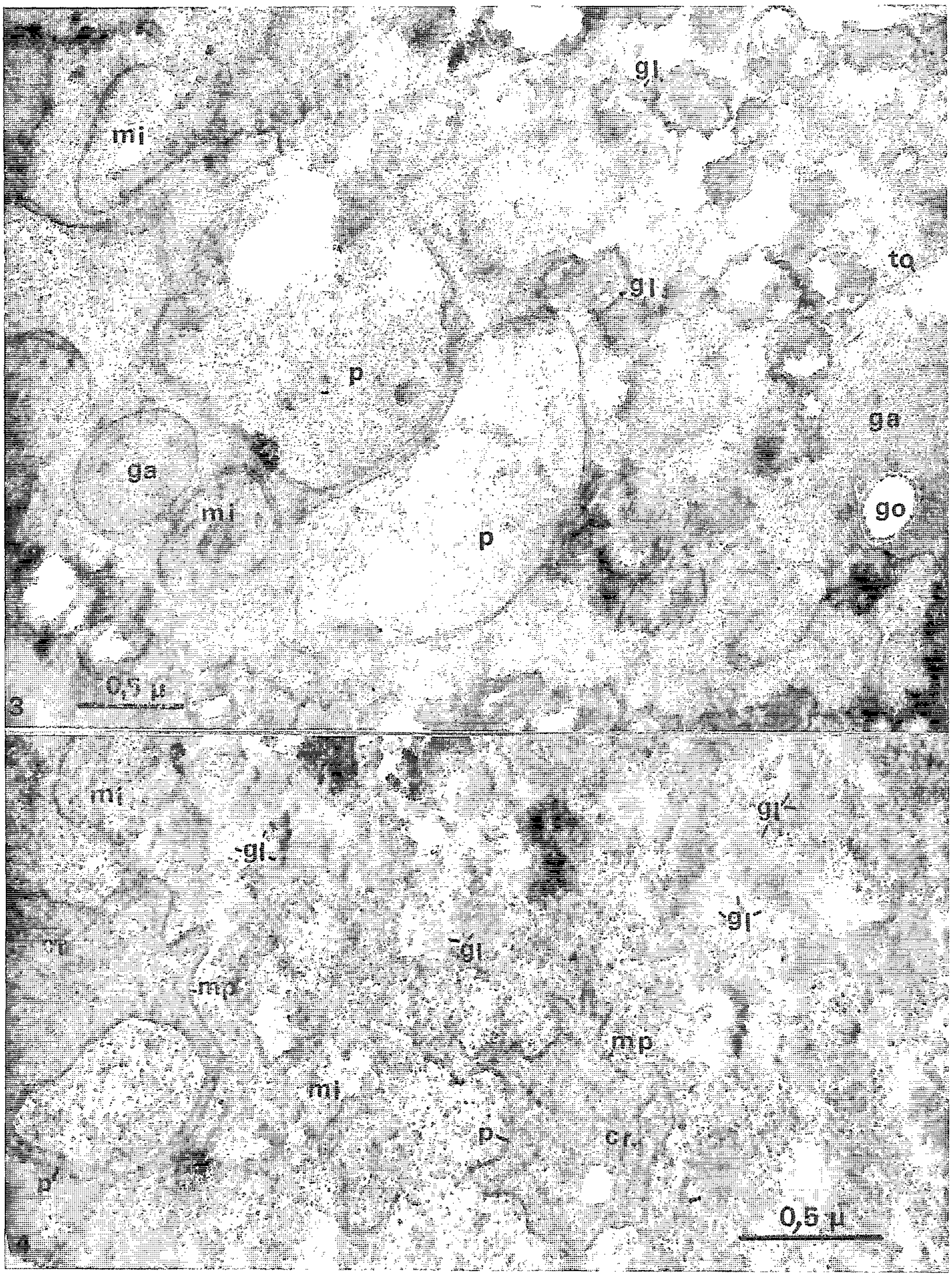

ga
gl
to
mi
gl
er
to
go
go
go
ga
go
to
go
er
ga
gl
er
ga
to
mi
N
0,5 µ
2

PLANCHE II.



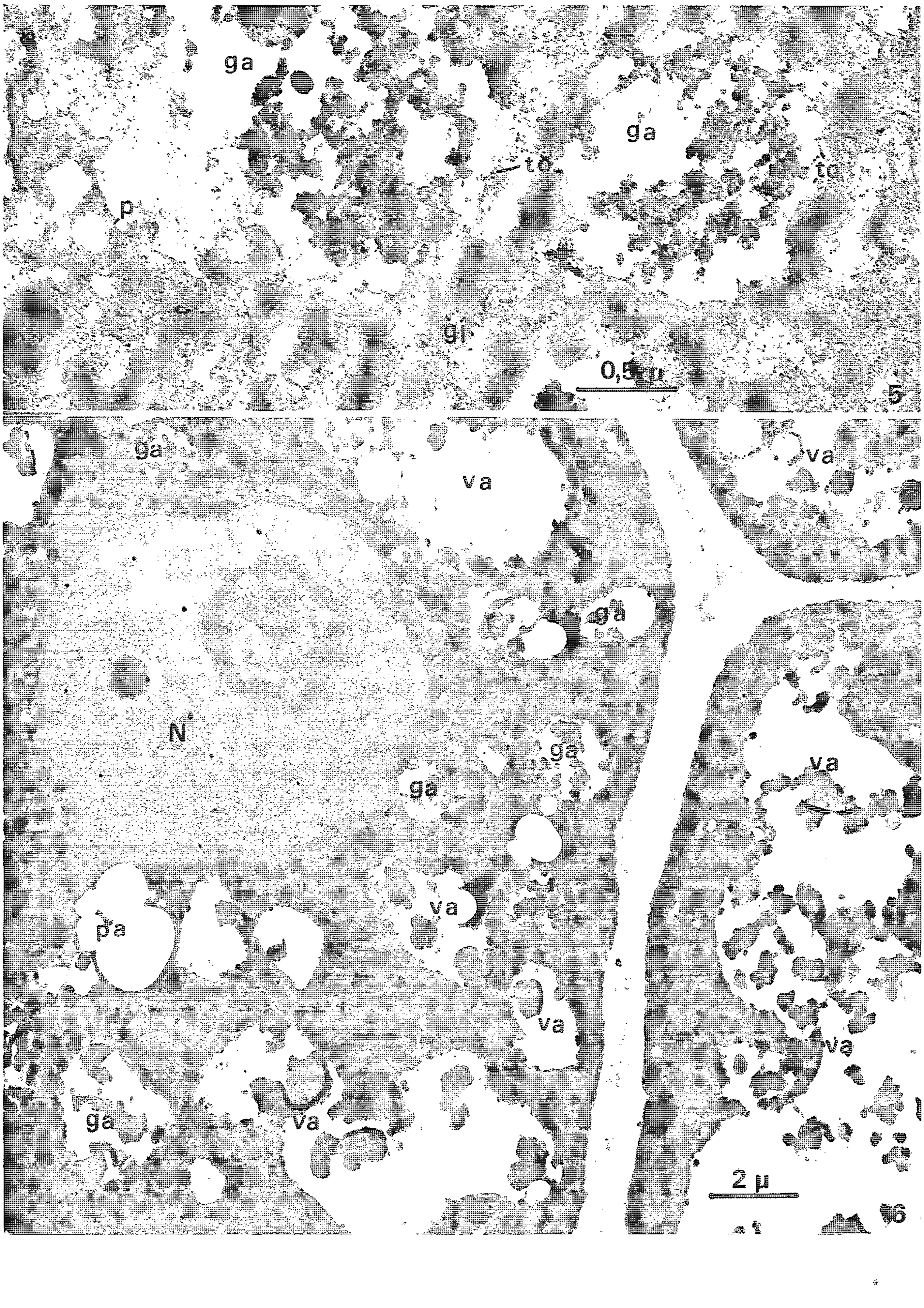
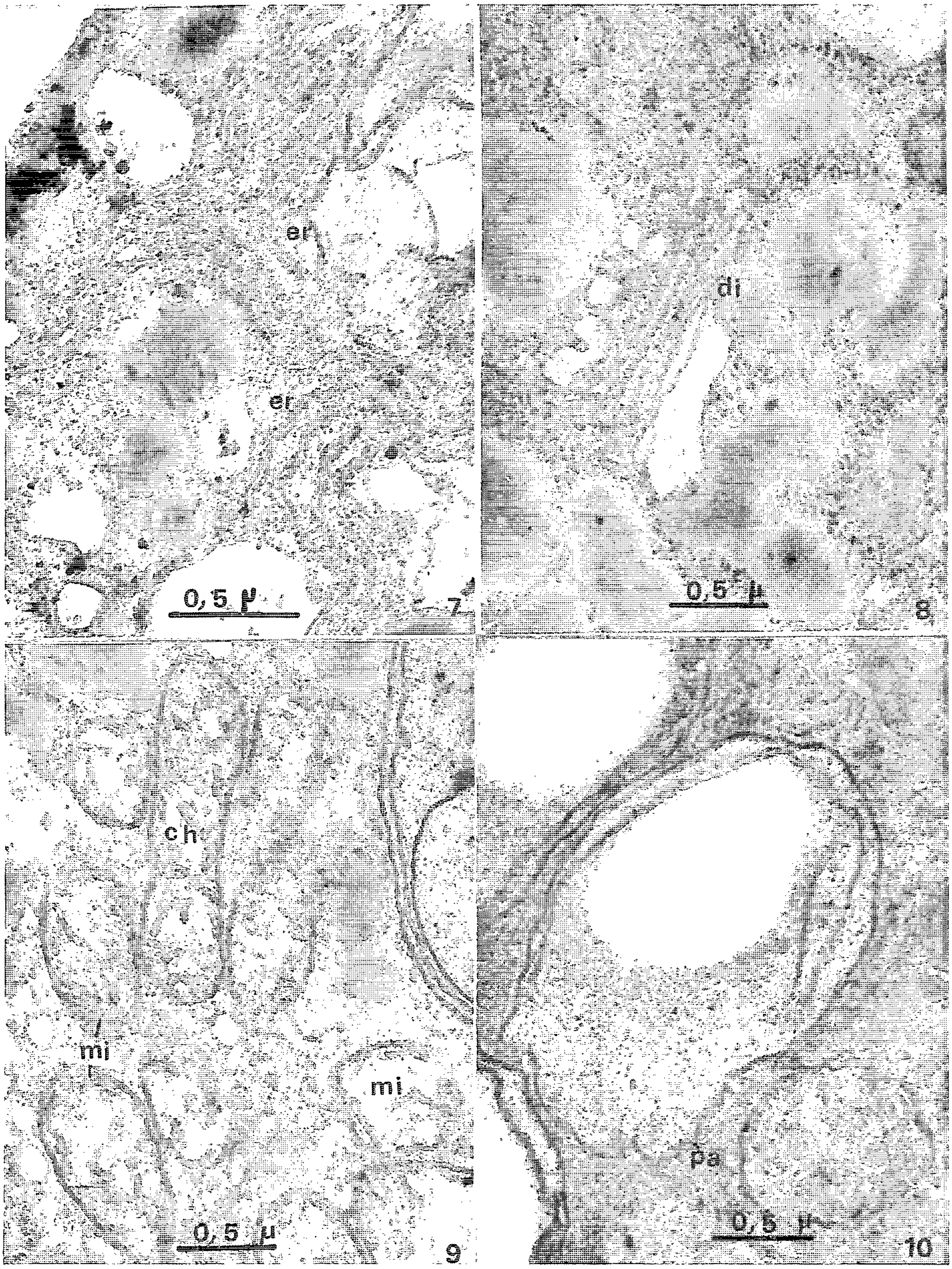

ga
ga
to
to
p
gl
0,5 µ
5
ga
va
va
ga
N
ga
ga
va
pa
va
va
va
ga
va
2 µ
6

PLANCHE IV.



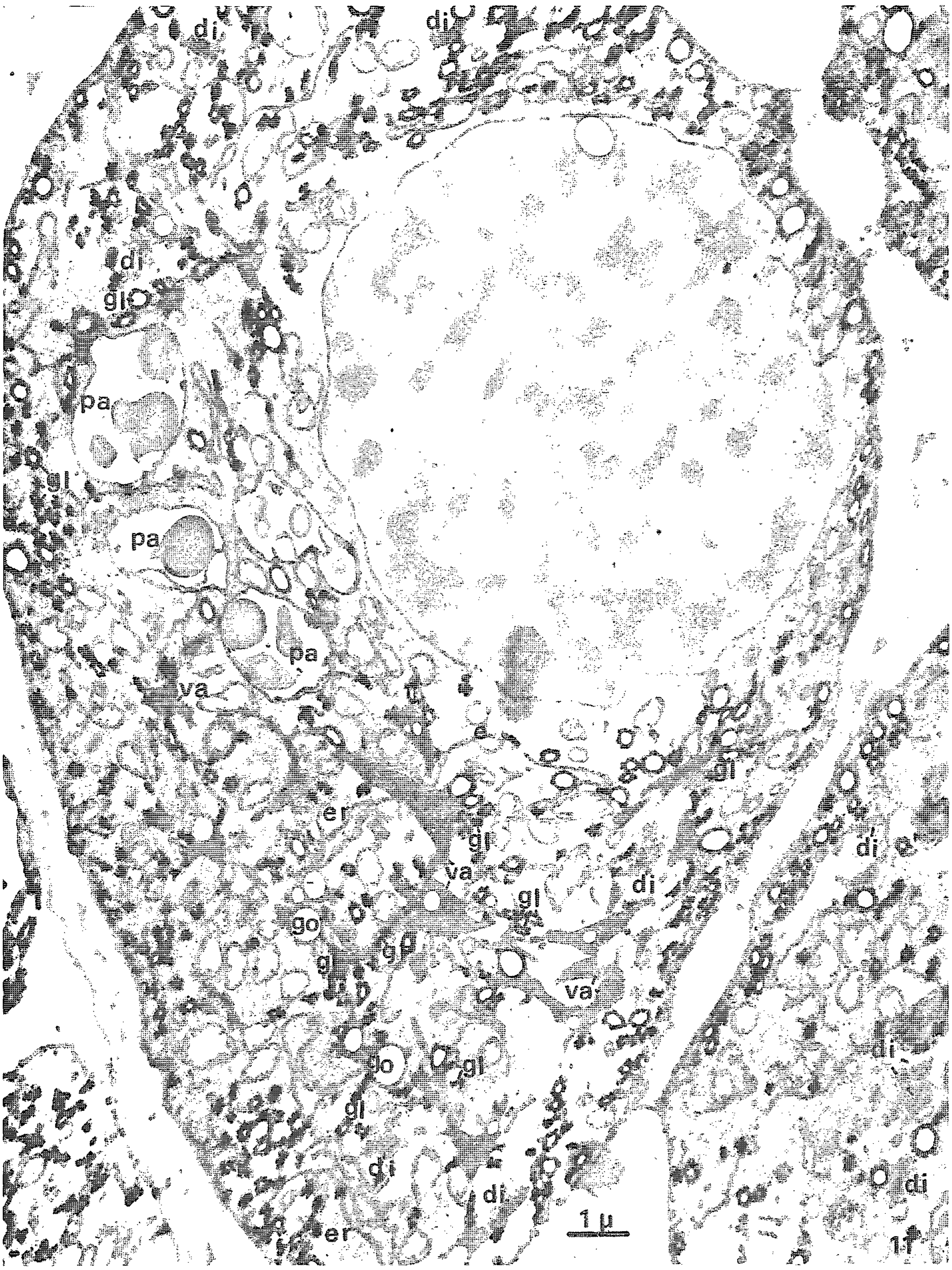

di
di
di
gl
pa
gl
pa
pa
va
er
gl
va
gl
di
gl
go
gl
gl
va
go
gl
gl
di
di
er
1 μ
di
di
di
11

PLANCHE VI.

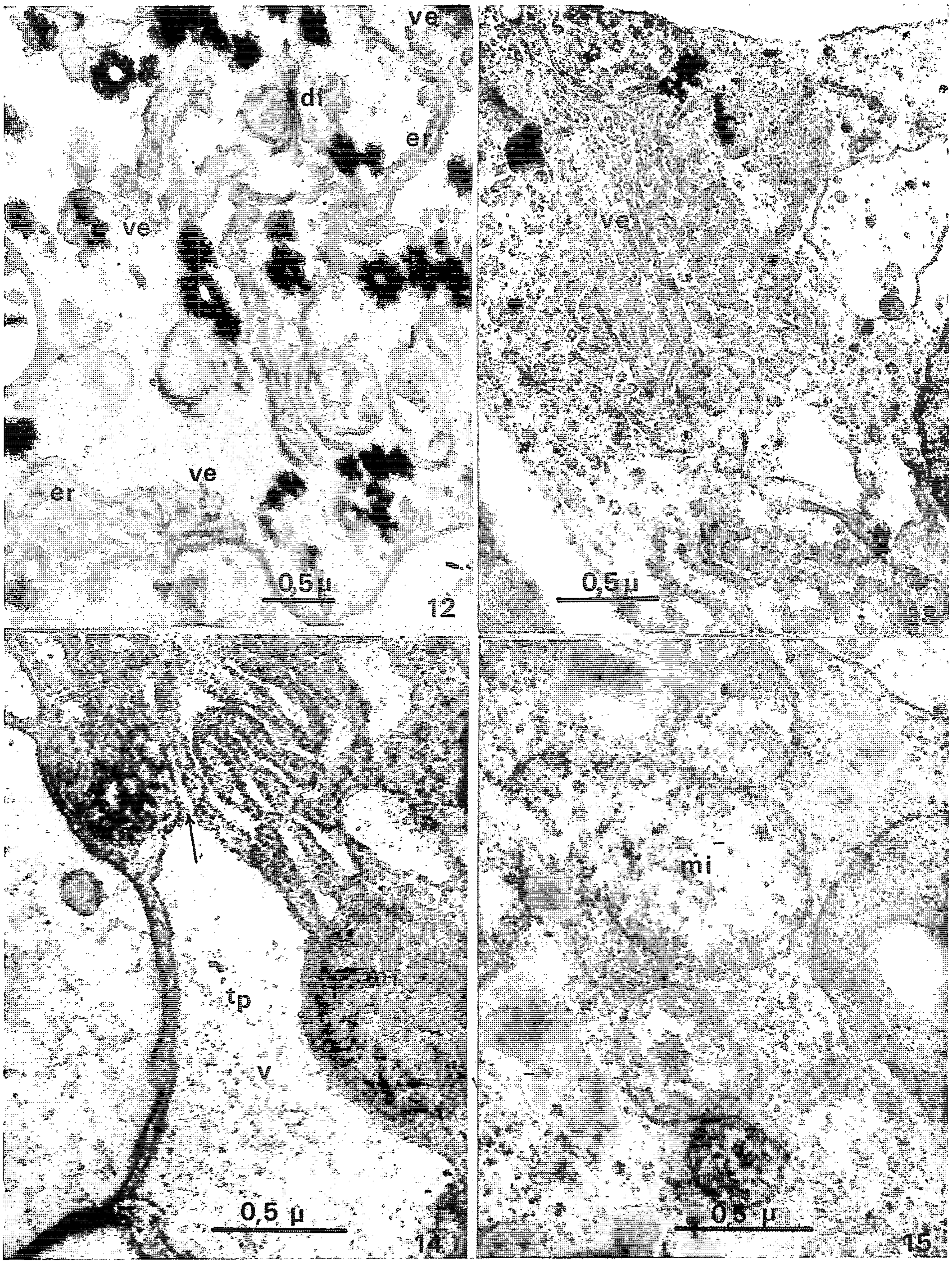


Fig. 7 à 10. — Cellules parenchymateuses; aires cytoplasmiques (72 h d'hydratation) :
Fig. 7 : Réticulum endoplasmique (G × 43 750).
Fig. 8 : Dictyosome et hyaloplasme dense (G × 65 000).
Fig. 9 : Mitochondries et chondrioconte plus structurés qu'au début de la réhydratation (G × 33 750).
Fig. 10 : Plastes amylifères aux bords encore onduleux, substance fondamentale moins dense qu'au début de la réhydratation (G × 33 750).

Fig. 11. — Cellule épidermique du scutellum après 72 h de germination (G × 10 000).

Fig. 12 et 13. — Réticulum endoplasmique d'une cellule épidermique du scutellum (72 h d'hydratation germinative). Émission de nombreuses vésicules. Fig. 12 (G × 24 000); Fig. 13 (G × 33 750).

Fig. 14. — Aire cytoplasmique d'une cellule parenchymateuse (90 h de germination). Vacuole, *v*, à trame protéique, *tp*, reliée (flèche) à des profils de membranes doubles et aplaties semblables à celles du réticulum endoplasmique (G × 47 000).

Fig. 15. — Hyaloplasme pauvre en grains RNP et mitochondries, dans une cellule parenchymateuse après 6 jours de germination. Comparer avec les figures 8 et 9 (G × 47 000).

A ce stade, dans les *cellules épidermiques*, les vacuoles les plus développées sont localisées au pôle situé au contact de l'albumen. Des sections passant par le noyau, central, montrent de très nombreux dictyosomes (*fig.* 11, *di*), émettant dans le hyaloplasme une multitude de vésicules. L'ergastoplasme, spécialement abondant, dessine de longs profils de membranes doubles (*fig.* 11, 12 et 13, *er*), parallèles entre elles, et se résolvant, par endroits, en éléments vésiculeux (*fig.* 12 et 13, *ve*) souvent très voisins de ceux émis par les dictyosomes. Les vacuoles, issues des très petits grains d'aleurone présents à ce niveau, organisent, par leur confluence, des profils réticulaires sombres (après fixation au permanganate de potassium) où les globoïdes (*fig.* 11, *go*), gonflés, se reconnaissent encore nettement. Auprès de ces formations, mais toujours indépendantes d'elles, bien que très voisines, des inclusions lipidiques (*fig.* 11, *gl*) sont peu ou mal conservées par le fixateur; elles évoquent par leur structure les « unidentified inclusions » des cellules radiculaires du Maïs (11).

Lorsque l'hydratation est plus avancée (90 h), les vacuoles aleuriques s'étendent encore. Certaines d'entre elles (*fig.* 14, *v*) se prolongent, alors, par un système de membranes doubles semblables à celles du réticulum endoplasmique. Ces aspects, difficiles à considérer comme des défauts de fixation ou d'inclusion, suggèrent le rôle de membranes plasmiques dans l'extension de l'appareil vacuolaire.

A partir du 6e jour de germination, le cytoplasme de toutes les cellules s'appauvrit en lipides et en grains RNP (*fig.* 15, comparer avec la figure 8), mais les mitochondries, *mi*, demeurent encore structurées, bien que leur stroma s'éclaircisse déjà. La dégénérescence lente et tardive n'est pas encore amorcée.

Dans le scutellum du Blé, les cellules épidermiques évoluent donc plus rapidement que celles du parenchyme, lors de la réhydratation; les

dictyosomes y sont très nombreux et le réticulum endoplasmique prend des aspects inaccoutumés.

La comparaison des résultats acquis sur les cellules à aleurone de la Capucine et du Blé nous permet d'établir les faits suivants :

1° Des membranes plasmiques, des mitochondries, des plastes, identifiables à la fin de la maturation, sont présents au début de la réhydratation.

2° Les grains RNP du hyaloplasme augmentent dès la réhydratation. Leur densité atteint un maximum avant l'extension de l'appareil vacuolaire, puis décroît lentement.

3° Le réticulum endoplasmique se développe abondamment lors de la réhydratation et devient parfois anarchique (⁹).

4° Les lipides cytoplasmiques apparaissent après fixation au permanganate à l'état de « vésicules vides ». Leur lyse est rapide (Capucine) ou très lente (Blé). Les lipides bordent souvent la pellicule ectoplasmique dont le comportement est à l'étude.

(*) Séance du 24 février 1964.

(¹) P.-É. Pilet, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961.
(²) A. Guilliermond, *Arch. Anat. micros.*, 10, 1908, p. 141-220.
(³) P. Dangeard, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 319.
(⁴) Godineau, *Rev. Gén. Bot.*, 1962, p. 577-622.
(⁵) Graham et coll. : *a. Austral. J. Biol. Sc.*, 16, 1963, p. 350-356; *b. Ibid.*, 16, 1963, p. 357-365; *c. Ibid.*, 16, 1963, p. 375-383.
(⁶) N. Poux, *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 485-489.
(⁷) G. Setterfield et coll., *Canad. J. Bot.*, 37, 1959, p. 65-72.
(⁸) I. Hřsel et coll., *Biol. Plantarum*, 3, 1961, p. 126-130.
(⁹) A. Nougarede, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1335.
(¹⁰) A. Nougarede, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1495.
(¹¹) Whaley et coll., *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 401-449.
(¹²) P.-É. Pilet et A. Nougarede (sous presse).

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure et Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Répartition des acides ribonucléiques dans les hibernacles d'*Utricularia neglecta *L.* (*Lentibulariacées*), *pendant la période de repos et au début de la germination.* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Colette Vintejoux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La germination des hibernacles d'Utriculaire s'accompagne d'une augmentation de la teneur en acides ribonucléiques au niveau des régions méristématiques : point végétatif, ébauches des feuilles et des utricules.

A l'approche de l'automne, l'Utriculaire forme des *hibernacles* (organes longs de 2 à 5 mm) à l'extrémité de la tige principale et de ses ramifications. Ces bourgeons aquatiques, brunâtres, comprennent un axe minuscule aux entre-nœuds très courts, sur lequel s'insèrent de petites feuilles serrées les unes contre les autres, portant des utricules incomplètement différenciées. Ils subsistent seuls en hiver, flottant dans l'eau, près de la surface et sont emprisonnés par la glace pendant les gelées.

Très sensibles à une variation de température, à la mi-janvier, ces organes sont capables de germer rapidement, si on les porte aux environs de + 20°C. La germination s'accompagne de modifications histochimiques notables, en particulier en ce qui concerne la teneur en acides ribonucléiques. Une certaine variabilité se manifeste toujours dans l'intensité de la coloration, par la pyronine, avec la technique de Brachet. Malgré cela, nous avons pu établir les faits suivants :

1° Bien qu'ils soient peu abondants, *des acides ribonucléiques sont décelables dans les territoires méristématiques des hibernacles.* Nous avons déjà montré que le point végétatif de la tige en vie active est massif, très allongé, et de forme hélicoïdale ([1]).

Son aspect général est analogue dans l'hibernacle, bien qu'il soit au repos. Que le *point végétatif* soit terminal ou axillaire, la coloration est assez intense dans la région apicale et, plus bas, dans les cellules centrales (*fig*).1; les nucléoles sont bien colorés; dans le cytoplasme, ce sont des granulations qui prennent la pyronine. Les premiers *initiums*, qui apparaissent assez loin du sommet (*if*), sont en général peu colorés; plus bas, les *ébauches foliaires* (*fig.* 3 et 4, *ef*) montrent souvent plus d'affinité pour la pyronine dans leur région distale que dans leur région proximale. Les ébauches des *utricules* (*ev*, *fig.* 6) qui apparaissent très tôt sur les premières feuilles, sont uniformément teintées par la pyronine; à un stade plus tardif, en même temps que s'édifient les parois de la cavité (*fig.* 9), les acides ribonucléiques deviennent plus abondants au niveau de l'épiderme interne avant de se localiser essentiellement dans la valve (*fig.* 11, *v*) et le col (*c*). Dans les régions plus *différenciées* des hibernacles, la teneur en RNA devient très faible; toutefois, dans certaines parties de la tige ou des feuilles, les cellules

présentent une rétraction du cytoplasme et se colorent intensément par la pyronine; ce phénomène s'observe aussi au niveau des cellules méristématiques (*fig.* 3), mais plus rarement.

2° *Au cours du passage à l'état de vie active*, les territoires de l'hibernacle qui étaient relativement riches en RNA deviennent plus colorables [sommet du point végétatif (*fig.* 2), ébauches de feuilles (*fig.* 5), ébauche de l'utricule (*fig.* 7, 8 et 10), zones de la valve et du col dans la jeune vésicule (*fig.* 12)]. En même temps, l'activité proliferatrice s'accroît; le nucléole augmente sensiblement de volume; les granulations basophiles du cytoplasme paraissent plus denses. Les utricules, dont l'évolution demeure inachevée dans les bourgeons d'hiver, poursuivent leur développement (*fig.* 13) et l'achèvent.

Une certaine analogie se manifeste donc entre les points végétatifs des hibernacles et ceux des plantes terrestres. En effet, dans ces derniers, pendant la période de repos hivernal, l'apex est moins riche en acides ribonucléiques qu'au cours de la vie active [Lance [4]; Camefort [2]]. Toutefois, l'hibernacle, qui s'apparente à un bourgeon par sa constitution, en diffère fondamentalement puisqu'il s'isole de la plante, qui dégénère après l'avoir engendré. Les graines mises à part, il contribue seul à assurer la pérennité de l'espèce pendant la saison froide.

### EXPLICATION DES FIGURES.

Les figures 1, 3, 4, 6, 9 et 11 (marquées par un astérisque) représentent des organes provenant d'hibernacles. Les autres figures (2, 5, 7, 8, 10, 12, 13 et 14) concernent les organes de plantes en vie active, dérivant de la germination d'hibernacles. Les coupes, épaisses de 4 μ, ont été colorées, soit par la technique de Brachet (*fig.* 1 à 13), soit par l'acroléine (*fig.* 14).

*Planche I.*

Fig. 1. — Point végétatif d'hibernacle (recueilli dans la glace le 1er février 1962); la teneur en RNA est plus élevée dans la région apicale et dans les cellules centrales; *if*, initium foliaire; *a*, apex.

Fig. 2. — Apex à l'état de vie active (6 jours de germination; +17°), augmentation du taux des acides ribonucléiques dans les cellules apicales et au niveau de l'initium foliaire (*if*); *a*, apex.

Fig. 3. — Coupe longitudinale axiale d'une ébauche foliaire (*ef*) d'hibernacle; la coloration est souvent plus marquée dans la partie distale.

Fig. 4. — Coupe longitudinale d'une ébauche foliaire (*ef*) plus évoluée (hibernacle) portant sur sa face inférieure une ébauche de vésicule (*ev*).

Fig. 5. — Coupe longitudinale d'ébauches foliaires (*ef*) à l'état de vie active; la pyronine colore intensément les cellules apicales.

Fig. 6 et 7. — Coupes longitudinales axiales d'ébauches de vésicules (*ev*) provenant d'hibernacle (*fig.* 6) ou de plante en vie active (*fig.* 7); les RNA répartis uniformément dans l'ensemble du massif sont moins abondants pendant la période de repos.

Fig. 8. — Dans une ébauche d'utricule plus évoluée (tige en vie active), la coloration par la pyronine est plus marquée au niveau de l'épiderme interne qui revêt l'intérieur de la cavité.

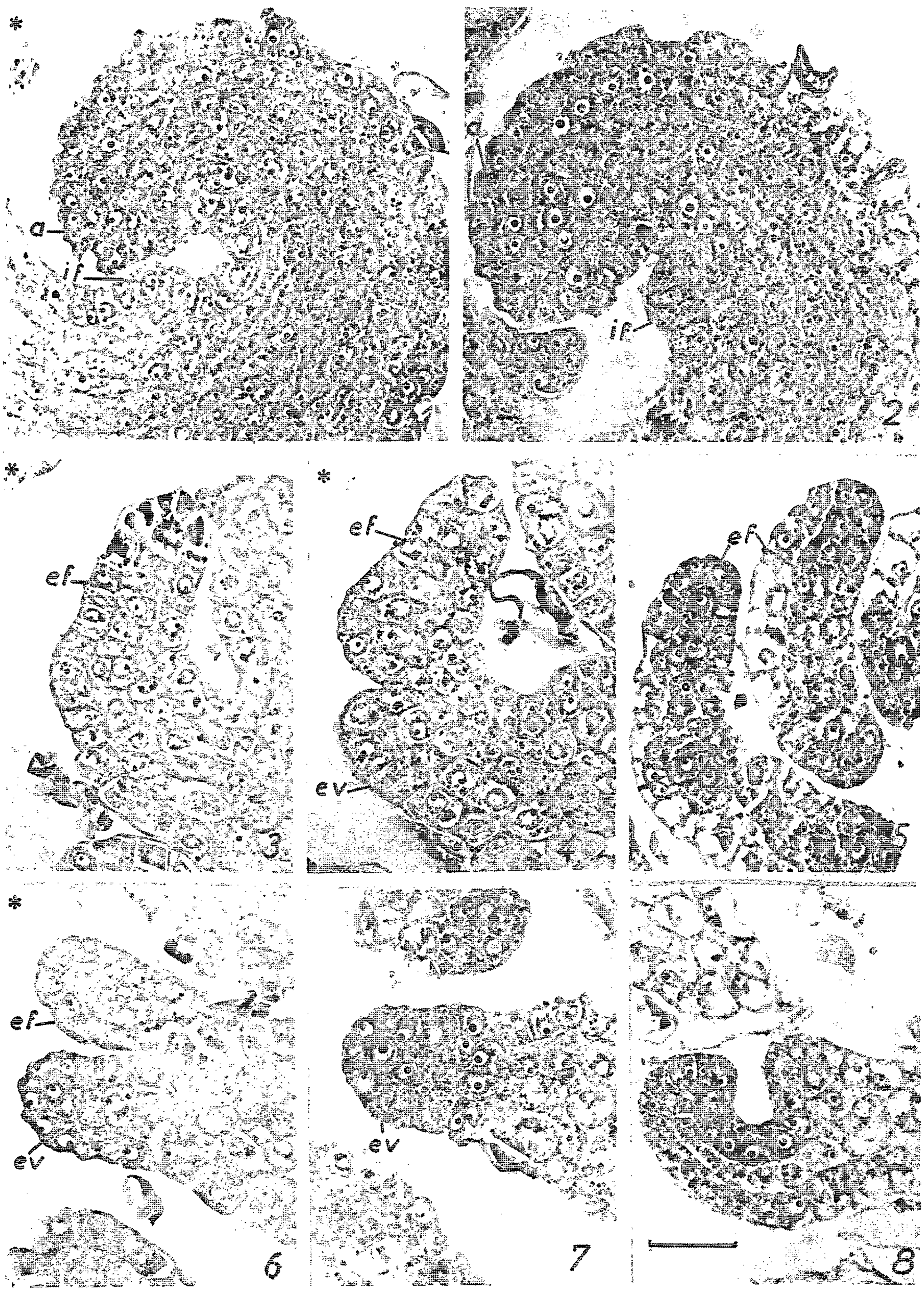

a
if
1
if
2
ef
3
ef
ev
4
ef
5
ef
ev
6
ev
7
8

PLANCHE II.

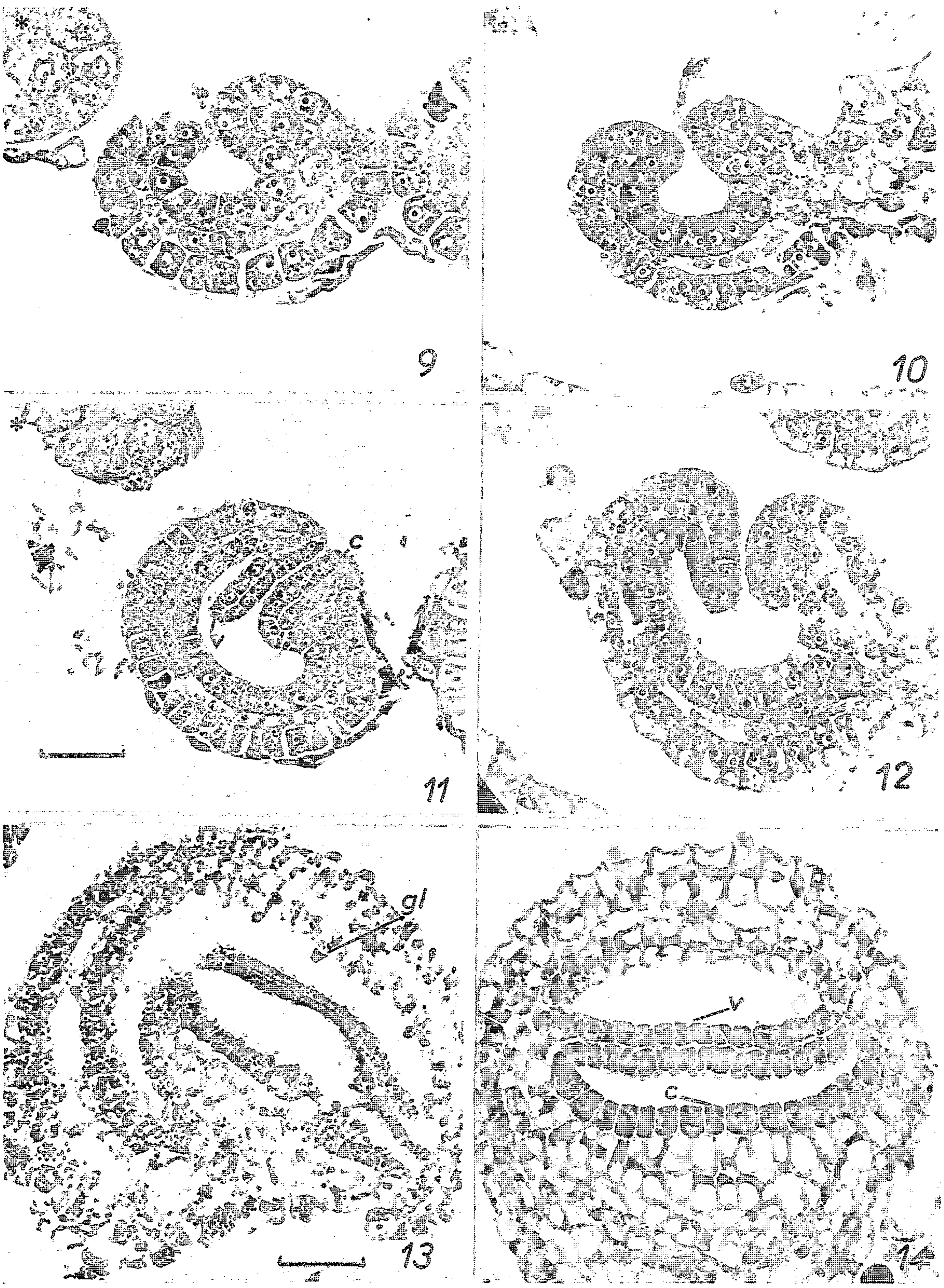


*Planche II.*

Fig. 9 à 13. — Coupes longitudinales de jeunes utricules.

Fig. 9 et 10. — Les cellules qui limitent intérieurement la jeune vésicule sont plus colorées dans la plante en vie active (*fig.* 10) que dans l'hibernacle (*fig.* 9).

Fig. 11 et 12. — Dans les vésicules plus évoluées, les RNA sont relativement plus abondants au niveau des ébauches de la valve (*v*) et du col (*c*) par rapport aux tissus voisins. De plus, la vésicule en vie active est beaucoup plus riche en RNA (*fig.* 12) que celle de l'hibernacle (*fig.* 11).

Fig. 13. — Vésicule plus différenciée de plante en vie active. Les RNA demeurent abondants au niveau des ébauches de la valve et du col; *gl*, ébauches des glandes

Fig. 14. — Coupe transversale de jeune vésicule (vie active) passant par la valve (*v*) et le col (*c*); coloration à l'acroléine (après fixation au formol à 4 %), pour la détection histochimique des protides; la coloration rose intense du nucléole et du cytoplasme est nettement marquée dans les cellules du col et de la valve.

Les figures 11 et 13 mises à part (le trait placé à leur base représente 40 μ), toutes sont à la même échelle, indiquée au bas de la figure 8 par un trait qui représente 20 μ.

Le test histochimique à l'acroléine [Van Duijn (5)] montre que le passage de l'hibernacle à l'état de vie active s'accompagne également d'une augmentation du taux des *protides* dans les cellules riches en RNA. Cet enrichissement se manifeste au niveau du nucléole et de certaines régions du cytoplasme (*fig.* 14). Ce résultat est conforme aux conclusions de travaux antérieurs [(1), (3)] selon lesquels un rapport étroit existe toujours entre la teneur en RNA et la synthèse des protides.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) J. Brachet, *Exposés annuels de Biochimie médicale*, Masson et Cie, Paris, 1951.

(2) H. Camefort, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 17, 1956, p. 79-80.

(3) T. Caspersson, H. V. Lindström, H. Hydén et L. Aquilonius, *Chromosoma*, 2, 1942, p. 111-131.

(4) A. Lance, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 18, 1957, p. 267 et 272.

(5) P. Van Duijn, *J. Histochem. Cytochem.*, 9, 1961, p. 234-241.

(6) C. Vintejoux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 665.

(*Laboratoire de Biologie végétale VI du C. P. E. M.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'ordre d'initiation et de l'ordre de développement des bourgeons axillaires inflorescentiels sur la grappe complexe du* Nicotiana rustica *L.* (*var.* brasilia). Note (*) de Mme **Janine Diomaiuto-Bonnand**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Si l'initiation des bourgeons axillaires est toujours acropète, qu'il s'agisse de l'axe principal ou des axes secondaires, il n'en est pas de même pour le développement de ces bourgeons : au fur et à mesure que l'on s'élève sur l'axe principal, leur développement, d'abord acropète, tend à devenir simultané; sur les axes secondaires il est basipète.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que l'ensemble du système inflorescentiel chez le *N. rustica* est une *grappe complexe* : grappe composée de grappes secondaires de cymes bipares dans les parties inférieure et moyenne (*fig.* 1, *c* et *b*), grappe composée de cymes bipares dans sa partie supérieure (*fig.* 1, *a*). L'ordre de floraison est le suivant : les fleurs terminales des grappes secondaires s'épanouissent sensiblement en même temps; la floraison est donc pratiquement simultanée sur les portions *c* et *b*; les premières fleurs terminales des cymes bipares de la portion *a* s'épanouissent également en même temps, mais postérieurement à celles des grappes secondaires. Il y a donc deux moments de floraison successifs, celui de *c* et *b*, puis celui de *a*. La floraison est donc *acropète* sur *l'ensemble* de la *grappe principale*, abstraction faite de la fleur terminale Fl. T. [2]. Sur les *grappes secondaires* par contre la floraison est nettement *basipète*. Le problème se pose de savoir si l'ordre de formation, puis de développement des bourgeons est le même que l'ordre de floraison.

Avant d'entreprendre cette étude, nous définirons brièvement les principales phases par lesquelles passe tout bourgeon axillaire inflorescentiel depuis son apparition jusqu'au début de son organogenèse : *a. phase* 1 (*fig.* 2, ph. 1) ou *phase de mise en place du bourgeon* (non encore délimité) caractérisé par une colorabilité et une activité mitotique relativement faibles; *b. phase* 2 (ph. 2) : *début d'individualisation* du bourgeon nettement mis en évidence par la superposition des relevés de mitoses sur coupes longitudinales. Elle est caractérisée par des *mitoses anticlines* nombreuses localisées sur les *bords latéraux* du bourgeon (début de la zone en coquille). La colorabilité est pratiquement inchangée; *c. phase* 3 (ph. 3) : *individualisation du bourgeon*, formation de la *zone en coquille* (bord inférieur) et *début d'activation* du bourgeon (colorabilité accrue, augmentation de la teneur des cellules en acides ribonucléiques). *d. phase* 4 (ph. 4) : *phase active du bourgeon* s'accompagnant d'un bombement plus ou moins prononcé (début du développement); *e. phase* 5 (ph. 5) *début d'organogenèse et d'allongement.* Disparition de la zone en coquille.

1. La grappe principale : portions inférieure et moyenne (Grappe composée de grappes de cymes, *fig.* 1, *c* et *b* et *fig.* 3 et 3 *bis*). — Les figures 3 et 3 *bis* représentent un apex ayant déjà formé les bourgeons qui donneront les parties *c* et *b* figurées en 1. Chaque bourgeon visible sur les coupes donnera donc une *grappe de cymes*. On peut observer que le bourgeon

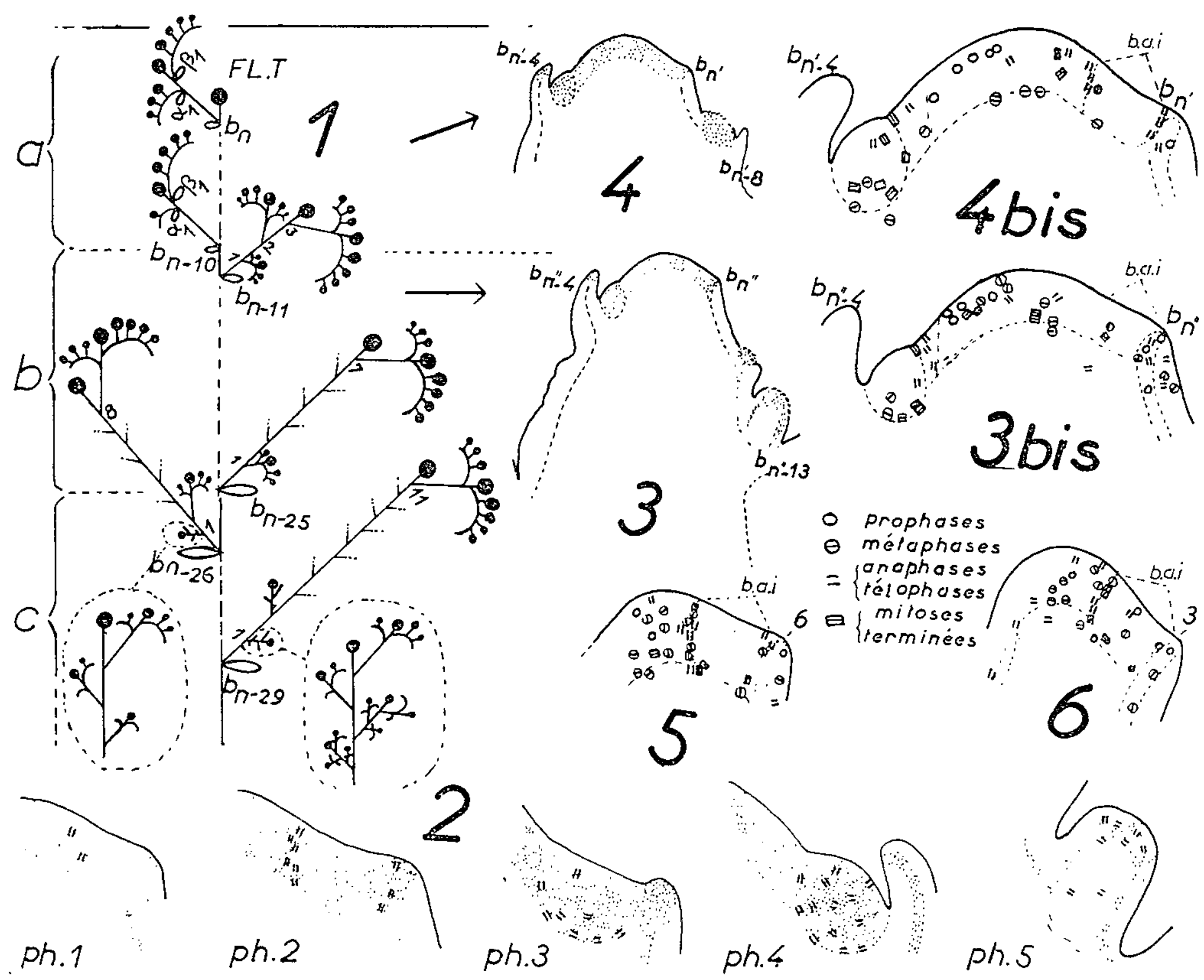



Fig. 1 : Représentation schématique de l'inflorescence du *N. rustica*. — Fig. 2 : Premières phases de l'évolution du bourgeon axillaire inflorescentiel. — Fig. 3 et 3 *bis* : Coupe longitudinale dans un apex ayant construit les portions *c* et *b* figurées en 1 et relevé de mitoses correspondant (sept coupes superposées). — Fig. 4 et 4 *bis* : Fin de la phase inflorescentielle et relevé de mitoses correspondant (sept coupes). — Fig. 5 et 6 : Apex secondaires ayant formé six bractées (*fig.* 5) et trois bractées (*fig.* 6) (six coupes superposées).

axillaire de la bractée $b_{n''-13}$ est en phase 5, celui de $b_{n''-4}$ en phase 3-4, celui de $b_{n''}$ en phase 1 (*voir* également la figure 10). *L'initiation et le début du développement sont donc acropètes.*

L'étude d'un échantillon plus âgé (stade à un sépale de la fleur terminale Fl. T., *fig.* 8) montre que les bourgeons de la base, par exemple celui de $b_{n-25}$ (*fig.* 8) bien qu'ayant formé un plus grand nombre de bractées (7 ici) donnent une fleur terminale *avant* les bourgeons situés plus haut qui ne forment que trois bractées (par exemple celui de $b_{n-12}$, *fig.* 8). Le développement de leurs bourgeons axillaires (bourgeons tertiaires

s'effectue également *avant* le développement des bourgeons des axes supérieurs.

*L'ensemble du développement est donc bien acropète.* Mais les différences toutefois sont assez faibles (comparer par exemple les fleurs terminales à $b_{n-25}$ et $b_{n-12}$, *fig.* 9); ces différences finissent par s'atténuer puis disparaître, mais assez tardivement.

2. La grappe principale : portion supérieure (Grappe composée de cymes) (*fig.* 1, *a* et *fig.* 4 et 4 *bis*). Les figures 4 et 4 *bis* représentent un apex prélevé vers la fin de la phase inflorescentielle. Chaque bourgeon donnera donc une *cyme bipare* et non plus une grappe de cymes. Les faits cependant sont inchangés : ici encore *l'initiation* des bourgeons et le *début du développement sont acropètes* (*voir* également la figure 11 et l'échantillon correspondant, *fig.* 7).

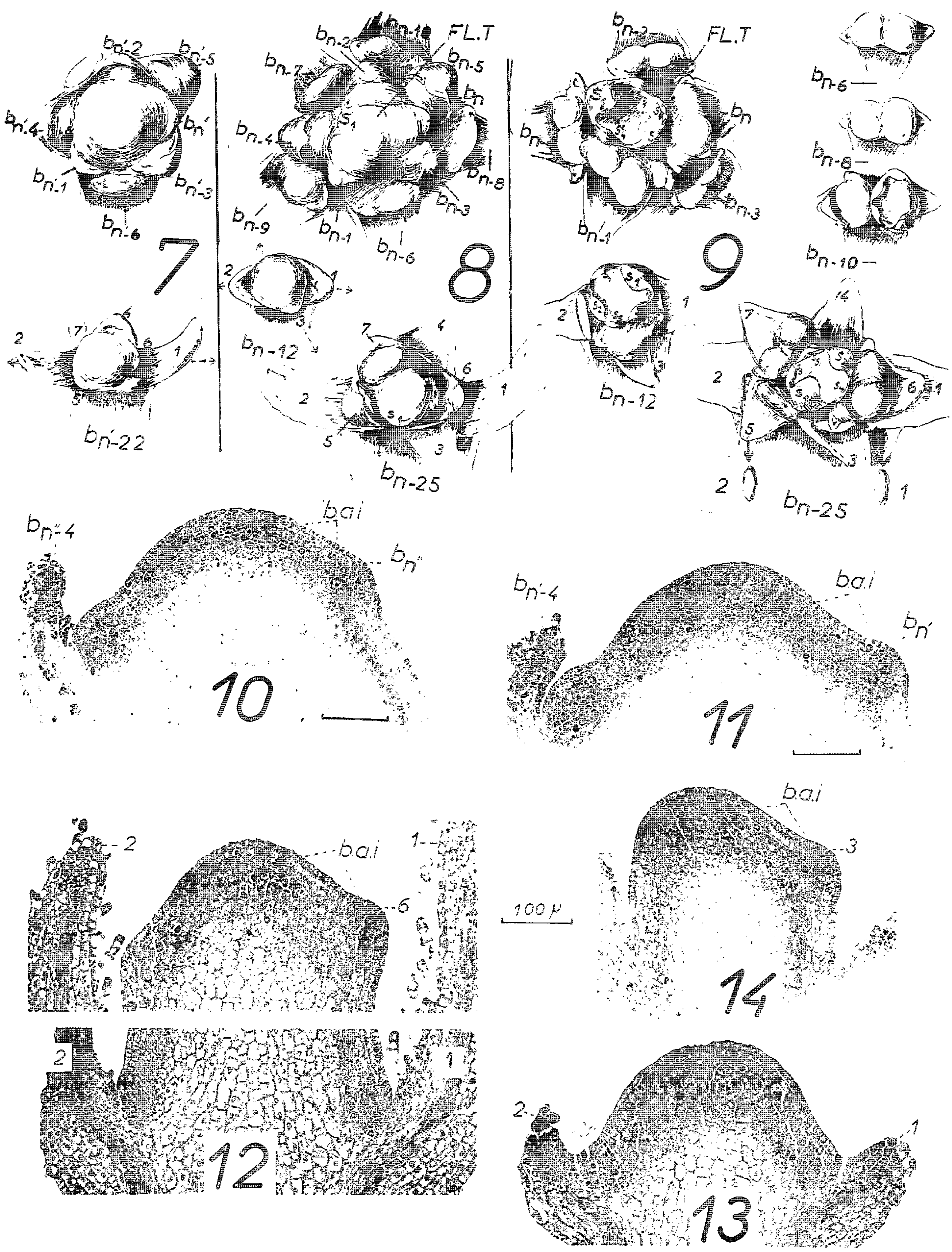
Mais si l'on observe un échantillon un peu plus âgé (stade à un sépale de la fleur terminale Fl. T., *fig.* 8) on voit que les six derniers bourgeons ($b_n$ à $b_{n-5}$) sont dans un état de développement sensiblement identique (bourgeons morphologiquement homogènes, phase 4), les cinq bourgeons formés d'abord ($b_{n-6}$ à $b_{n-10}$) présentant encore une certaine avance (début d'organogenèse, phase 5). Un peu plus tard (stade à cinq sépales de la fleur terminale Fl. T., *fig.* 9) cette avance est perdue : les derniers bourgeons formés, bien que développés après les précédents, ont très vite « rattrapé » ceux-ci par suite d'un développement de plus en plus rapide (*fig.* 9, $b_n$ à $b_{n-8}$). Les cymes se développent ensuite sensiblement en même temps pendant toute la vie de la plante. *Le développement, d'abord acropète, devient donc rapidement simultané.* Dans certains cas, l'organogenèse des dernières cymes continuant à être plus intense, on observe même un début de développement basipète.

3. Les grappes secondaires. — *a. La grappe secondaire de sept cymes* (*fig.* 7, $b_{n'-22}$ et *fig.* 12; *fig.* 8 et 9, $b_{n-25}$). — L'étude de la figure 12 montre que les bourgeons formés à l'aisselle des premières bractées 1 et 2, bien que très réduits, sont dans un état d'organisation plus poussé (phase 3-4)

Explication de la Planche.

Fig. 7, 8 et 9 : Aspect, vu à la loupe, d'échantillon prélevé vers la fin de la phase inflorescentielle (*fig.* 7) et d'échantillons dont la fleur terminale est formée (stade à un sépale, *fig.* 8), et stade à cinq sépales, *fig.* 9). Observer les cymes axillaires de $b_n$ à $b_{n-10}$ et les grappes secondaires à $b_{n-12}$, $b_{n'-22}$ et $b_{n-25}$. — Fig. 10 à 14 : Alcool-formol-acide acétique, pyronine-vert de méthyle. — Fig. 10 et 11 : Même coupe que celles schématisées sur les figures 3 et 4 montrant la répartition des acides ribonucléiques (la coupe de la figure 11 correspond à l'échantillon dessiné sur la figure 7). — Fig. 12 : Coupe passant par les bractées 1, 2 et 6 de la grappe axillaire de $b_{n'-22}$ dessinée sur la figure 7. — Fig. 13 et 14 : Coupes de deux grappes de trois cymes prélevées à un stade identique (*voir* $b_{n-12}$, *fig.* 8), passant respectivement par les bractées 1, 2 (*fig.* 13) et 3 (*fig.* 14). $b_n$, dernière bractée formée. Fl. T., fleur terminale. b. a. i., bourgeon axillaire inflorescentiel; S, sépale.

 Mme J. DIOMAIUTO-BONNAND.



que celui du dernier bourgeon formé à l'aisselle de la bractée 6, plus volumineux dès sa naissance (phase 2, *voir* également *fig.* 5). Le mode d'initiation des bourgeons est donc *acropète*. Mais les bourgeons inférieurs après avoir subi un début de bombement, n'évoluent ensuite que très lentement, alors que les bourgeons supérieurs entrent dans une phase organogène très active. *L'ontogenèse des cymes est d'autant plus rapide que celles-ci sont insérées plus haut sur l'axe secondaire,* (*voir fig.* 9, $b_{n-25}$ les bourgeons à l'aisselle de 7 et 6, puis de 1 et 2). *Le développement est donc nettement basipète.*

*b. La grappe secondaire de trois cymes.* — Les mêmes observations sont faites sur les grappes de trois cymes : *initiation acropète* (*fig.* 13, bourgeons des bractées 1 et 2 en phase 3-4 et *fig.* 14 bourgeon de la bractée 3 en phase 2, *voir* également la figure 6) et *développement nettement basipète* (*fig.* 9, $b_{n-12}$).

Le tableau ci-contre résume l'ensemble de ces observations.

| | Grappe principale. | | Grappes secondaires. |
|---|---|---|---|
| | Portions inférieure et moyenne. | Portion supérieure. | |
| Initiation | Acropète | Acropète | Acropète |
| Développement | Acropète | Acropète puis simultané | Basipète |
| Floraison | Simultanée | Simultanée | |
| | Acropète | | Basipète |

*En conclusion, on voit que seules les portions inférieure et moyenne de l'inflorescence principale* (*grappe de grappes de cymes*) *possèdent les principaux caractères de la grappe* (*initiation et développement acropètes des bourgeons*). *La portion supérieure de l'inflorescence principale* (*grappe de cymes*) *et les inflorescences secondaires s'en approchent par le mode d'initiation acropète des bourgeons, mais la première* (*grappe principale de cymes*) *s'en éloigne déjà par le mode de développement qui, d'abord acropète, devient bientôt simultané et les secondes* (*grappes secondaires*) *s'en éloignent encore davantage par le mode de développement basipète des bourgeons.*

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) DIOMAIUTO-BONNAND, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 668.

(2) La fleur terminale de la grappe principale s'épanouit en même temps ou après la fleur terminale des grappes secondaires, mais elle s'épanouit avant la première fleur des cymes bipares sous-jacentes. Dans certains cas, elle s'épanouit avant toutes les autres.

(*Laboratoire de Botanique,*
*24 rue Lhomond, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Réactions* in situ *et hors des tissus du péricarpe des graines mûres et immatures de* Solanum lycopersicum. Note (*) de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

Sous conditions aseptiques et *sans apport* de substances préformées, les graines *mûres* de *S. lycopersicum* germent *in situ* et hors des tissus du péricarpe. Les graines *immatures* des fruits verts ne germent pas sous les mêmes conditions de culture. Le glucose et d'autres composés exogènes provoquent la germination *in situ* des graines immatures, mais n'agissent pas « directement » sur le processus de germination.

J'ai montré [(1), (2), (3)] qu'il est possible d'obtenir des plantules au sein des tissus de *Solanum lycopersicum*. Les graines des fruits mûrs germent sans qu'il y ait prolifération des tissus, mais, dans le cas des explantats de *fruits verts*, nous voyons apparaître des plantules lorsque les tissus ont déjà manifesté un début de croissance. Mis à part le problème fondamental soulevé par la réaction *in situ* des graines de fruits *mûrs* [(3), (4), (5)], l'origine des plantules dans le tissu des fruits *verts* demandait des éclaircissements, surtout après les belles recherches (9) de J. Reinert (7) et de Pontovich (6). Dans le cas où les graines immatures donnaient des plantules, il était intéressant de connaître aussi le rôle éventuel des tissus en croissance sur la germination et, si possible, les besoins des graines immatures en substances préformées.

Pour ces raisons, la réaction des graines isolées et d'autres laissées dans les explantats des fruits verts et rouges a été parallèlement étudiée. La technique expérimentale est celle antérieurement indiquée. La moitié de chaque fruit a servi pour le prélèvement aseptique des explantats, l'autre pour celui des graines. Les fruits verts, d'âge différent, étaient partagés en 8, 12 ou 16 fragments. Le volume de tous les explantats était ainsi sensiblement le même. La mince pellicule qui entoure les graines isolées et dont le rôle inhibiteur est admis à la suite des expériences, non aseptiques de Reinhard (8), a été enlevée. Les substrats gélosés (1 %) étaient : eau bidistillée; glucose seul (3 %); milieu de Knop 1/2 + oligo-éléments + glucose (3 %). Dans ce dernier milieu, et par litre, le glutathion (50 mg), 1-cystéine (10 mg), extrait de levure (6 g), extrait de malt (5 g), hydrolysat de caséine (500 mg), lait de noix de coco (50 à 150 ml) ont été ajoutés séparément, parfois en combinaison. L'action de milieux complexes sur la croissance des explantats est connue [(1), (2)]; ils ont *surtout* servi ici pour l'étude des graines immatures isolées.

Des fruits verts de la variété Saint-Pierre, dont le diamètre était de 2 ou 3 ou 4, ± 0,2 cm, ont été utilisés. Les fruits rouges, parfaitement mûrs, mesuraient 7 cm ou plus. Les cultures ont été maintenues (un mois ou plus, suivant le cas) à température et éclairement ambiants; à 23°C à

Croissance des explantats (+). Ordre de grandeur du nombre de germinations par rapport aux graines trouvées initialement dans des échantillons d'explantats de fruits verts ($\leqq$) et pour-cent de germinations des graines isolées ou non. Comporte des exceptions (*).

| | | | Explantats et graines provenant | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | de fruits verts. | | | | | | de fruits rouges. | |
| | | | $d = 2$ cm $\pm$ 0,2. | | $d = 3$ cm $\pm$ 0,2 | | $d = 4$ cm $\pm$ 0,2 | | $d \geqq 7$ cm | |
| | | | Croissance. | % Ger. | Croissance. | % Ger. | Croissance. | % Ger. | Croissance. | % Ger (*). |
| Substratum gélosé. | Explantats avec graines. | Eau | 0 | 0 | 0 (*) | 0 (*) | 0 | 0 | 0 | $90 \pm 10$ |
| | | Glucose | + | $\leqq 10$ | + | $\leqq 10$ | + | $\leqq 10$ | 0 | $90 \pm 10$ |
| | | Knop + Glucose | + | $\leqq 10$ | + | $\leqq 10$ | + | $\leqq 10$ | 0 | $90 \pm 10$ |
| | | Knop + Ext. lev. | ++ | $\leqq 20$ | ++ | $\leqq 20$ | + | $\leqq 20$ | 0 | $90 \pm 10$ |
| | Graines isolées. | Eau | - | 0 | - | 0 | - | 0 | - | $95 \pm 5$ |
| | | Glucose | - | 0 | - | 0 | - | 0 | - | $95 \pm 5$ |
| | | Knop + Glucose | - | 0 | - | 0 | - | 0 | - | $95 \pm 5$ |
| | | Knop + Ext. lev. | - | 0 | - | 0 (*) | - | 0 | - | $95 \pm 5$ |

la lumière continue (370 à 760 m$\mu$) et sous une photopériode de 12 h/24 h. Sous les trois conditions externes, et sauf mention spéciale, les réactions données ici se sont montrées sensiblement les mêmes au cours des répétitions effectuées entre 1961 et 1963.

Comme dans les expériences antérieures [(3), (4)], les graines de fruits mûrs, isolées ou *in situ*, ont germé sur eau gélosée. Mais le plus souvent, les graines de fruits mûrs isolées et celles laissées dans les explantats ne germent pas dans les mêmes proportions. Il est toutefois possible (*voir* tableau) d'obtenir le même pourcentage élevé dans les deux cas, comme en 1961. Sans insister, pour le moment, sur ce point important, je donnerai surtout ici le comportement des graines *immatures*.

Des dissections rapprochées des explantats, provenant de fruits *verts* cultivés sur glucose seul, Knop glucosé et ce dernier milieu + extrait de levure, ont permis d'établir que *les graines immatures sont à l'origine des plantules formées au sein des tissus en croissance.* Mais dans les explantats provenant de fruits très jeunes, un certain nombre de graines se résorbent pendant la croissance des tissus du péricarpe. D'autres graines n'évoluent pas, ou encore atteignent les dimensions des graines mûres mais non leur pigmentation. Elles peuvent alors soit ne pas dépasser ce stade, soit manifester à des degrés différents un début de germination. Pour ces raisons, le nombre des graines immatures par culture, capables de franchir tous les stades de la croissance, pour donner *in situ* des plantules parfaites, reste faible et variable.

L'action faiblement favorable [(1), (2)] de l'extrait de levure et de *l*-cystéine, sur la croissance des explantats et la germination *in situ* des graines immatures, a été retrouvée. Mais les exceptions n'étaient pas rares ici également (*fig.* B, VIII); c'est pourquoi, l'action directe sur la germination des composés en question restait incertaine. Des données

plus sûres ont été obtenues à l'aide de l'eau gélosée. Sauf très rares exceptions, les explantats des fruits verts ($d = 2$ à $4$ cm) ne croissent pas sur ce substratum. *Dans ce cas*, les graines immatures conservent *in situ*, l'aspect et les dimensions initiales. Lorsque des explantats (environ 5 %) parviennent à donner des plantules (qui se flétrissent relativement vite, *fig.* B, V), leur volume est faiblement accru ; on y trouve, de plus, quelques plages de cellules divisées [10].

L'ensemble des réactions notées laissaient supposer que, *contrairement aux faits établis à partir des graines mûres*, la croissance des tissus du péricarpe devait jouer un rôle important dans la germination *in situ* des graines *immatures*. L'étude des graines isolées a confirmé cette hypothèse.

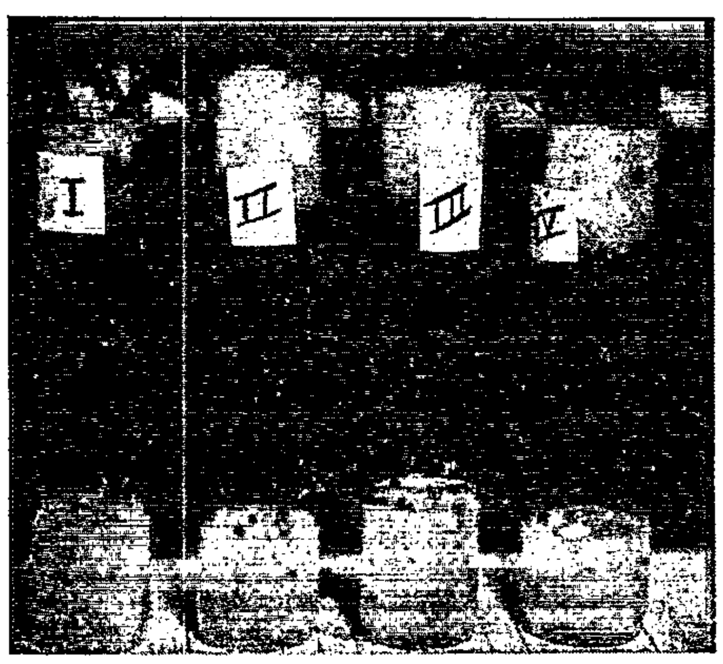



Fig. A.




Fig. B.

Réactions de graines immatures de *S. lycopersicum* : hors des tissus du péricarpe (A) et *in situ* (B).

Substratum : I et V, eau gélosée ; II et VI, avec glucose seul ; III et VII, Knop demi-glucosé ; IV et VIII, dernier milieu + extrait de levure.

Les cultures IV et V montrent des cas exceptionnels : un tissu anarchique, premier plan tube IV ; graine germée dans V.

De chacune des catégories de fruits *verts*, des graines de même taille, ont été prélevées et aseptiquement ensemencées (cinq graines par tube) dans 12 milieux différents, renfermant l'un ou plusieurs des composés précités. Sur eau gélosée, le volume et la couleur initiaux des graines immatures isolées restent pratiquement inchangés. Sur tous les autres substratums (+ sucre seul, Knop, etc.) leur volume s'accroît sensiblement, dépasse souvent celui des graines mûres, mais elles ne germent pas (*fig.* A). Suivant la composition du milieu, les graines brunissent et deviennent rugueuses plus ou moins rapidement. Ces manifestations ainsi que le volume des graines sont moins accentués en présence d'extrait de levure, par exemple, que de glucose seul ou de Knop glucosé (*fig.* A). Par contre, en présence de cet extrait, un tissu anarchique, de faible importance, peut parfois résulter de la croissance de graines immatures (environ 3 %

des graines, *fig.* A, IV); les tentatives pour obtenir des sous-cultures n'ont pas réussi.

Les résultats les plus caractéristiques, observés au cours des expériences des 27 juillet et 10 octobre 1961 sont mentionnés dans le tableau à titre d'exemple. Les figures montrent, pour mémoire, les réactions des graines isolées (A) et des explantats (B) prélevés d'*un même* fruit vert ($d = 3$ cm). Les tubes IV et V présentent des cas *exceptionnels* : IV, tissu provenant d'un grain immature; V, plantule au sein d'explantats cultivés sur eau gélosée.

De ces expériences quelques conclusions peuvent, je crois, être retenues :

1. Les plantules obtenues au sein des tissus de tous âges de *S. lycopersicum* résultent de la germination de graines mûres et immatures.

2. Le glucose seul provoque, à la fois, la croissance des tissus de fruits verts et le développement des plantules *in situ*. Quelques composés (exemple : extrait de levure) favorisent souvent la croissance des explantats et augmentent le nombre moyen de plantules par culture. Malgré cela, il est difficile d'avancer que ces composés, pas plus que le glucose, agissent *directement, in situ*, sur le processus de la germination des graines *immatures*. Ceci d'autant plus, qu'aucun des milieux utilisés n'a permis d'obtenir des plantules à partir de telles graines isolées.

3. A l'opposé de ce qui caractérise, *in situ*, les graines mûres, la croissance et la germination des graines immatures sont tributaires de la capacité des tissus du péricarpe à croître sous certaines conditions.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) F. Nysterakis, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1653.
(2) F. Nysterakis, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1006.
(3) F. Nysterakis, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1004.
(4) F. Nysterakis, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 491.
(5) F. Nysterakis, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 762.
(6) V. E. Pontovich, *Fizzio Rasten S. S. S. R.*, 6, n° 3, 1959, p. 303.
(7) J. Reinert, *Planta*, 53, 1959, p. 318.
(8) A. W. Reinhard, *Planta*, 20, 1933, p. 792.

(9) Le premier auteur a constaté la formation de plantules, à partir d' « embryons » néoformés, dans le tissu d'une souche de carotte. Le second a pu, en particulier, obtenir la germination, *hors tissu*, de graines de Pavot ayant acquis leur maturité sur des placentas cultivés *in vitro*.

(10) Je n'ai pas été capable de préciser le rôle respectif de la division et de la croissance en volume des cellules du péricarpe, sur la germination des graines immatures *in situ*. Comme dans d'autres cas, l'étude préliminaire fait apparaître de très sérieuses difficultés à cet égard.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution dans le temps de l'acide indol-β-acétique au cours de l'inhibition de croissance de* Nectria galligena *et de la levée de cette inhibition.* Note (*) de Mme **Simonne Jerebzoff-Quintin**, transmise par M. Henri Gaussen.

En présence d'extraits de filaments ou de milieux de culture de *Rhizopus nigricans* et *Fusarium vasinfectum* ou encore, en présence d'acides citrique et malique, reconnus comme antagonistes de l'action inhibitrice de l'auxine chez *N. galligena*, l'acide indol-β-acétique (A. I. A.) n'est pas détruit dans les cultures de ce champignon. De plus, l'apport de ces acides organiques gêne la migration dans l'éther, de l'A. I. A. contenu dans les milieux gélosés.

J'ai déjà démontré que, chez *N. galligena* : les substances synthétisées et sécrétées par *N. nigricans* et *F. vasinfectum* se révèlent être des antagonistes de l'action inhibitrice de l'A. I. A. et de l'acide α-naphtalène acétique [1]; l'antagonisme entre A. I. A. fourni à des doses inhibitrices pour la croissance de *N. galligena* et quelques acides organiques, serait de type compétitif [2]. Ici, je cherchais : 1° quel était, chez *N. galligena*, le sort de l'A. I. A. au cours de la levée d'inhibition par les substances antiauxiniques de *R. nigricans* et *F. vasinfectum*; 2° par quel moyen certains acides organiques neutralisaient, eux aussi, l'action de l'A. I. A. exogène.

J'ai alors suivi, durant la croissance de *N. galligena*, l'évolution de cet A. I. A. par des dosages colorimétriques et par chromatographie. En conséquence, *N. galligena* reçoit ou non dans le milieu de base gélosé $0,3.10^{-4}$ à $3.10^{-4}$ M/l d'A. I. A. A ce milieu sont ajoutées les doses habituellement utilisées [1] d'extraits de filaments ou de milieux de culture de *F. vasinfectum* et de *R. nigricans* ou encore les acides citrique et malique employés de $0,75.10^{-4}$ à $1,5.10^{-2}$ M/l. Tous les milieux (20 ml/tube) sont ramenés au pH 5,5 avant stérilisation (105°C/20 mn). Les essais se déroulent à 25°C à l'obscurité. J'extrais alors, à 3°C par l'éther pendant 24 h, dans les milieux où s'est développé *N. galligena*, l'A. I. A. et les composés indols présents; puis je les dose suivant la méthode de Pilet [3] modifiée. Simultanément, une chromatographie descendante (Arches 304), dans le mélange isopropanol-ammoniaque-eau (10-1-1) inspirée des méthodes de Sen et Léopold [4] et de Nitsch [5], a été réalisée d'une part à partir de l'extrait éthéré séché à 40°C, d'autre part, à partir du milieu gélosé après extraction éthérée [6]. Pour contrôle, l'évolution d'A. I. A. dans le milieu de base non ensemencé, avec ou sans gélose, est également éprouvée.

Des essais préliminaires montrent que, comme l'a déjà prouvé J. Berducou [7], *N. galligena* synthétise des traces d'auxine. Il ne s'en forme pas davantage si j'ajoute au milieu de base les acides citrique ou malique ou les extraits de champignons. De plus, comme l'a mentionné

F. Nysterakis ([8]), le taux d'A. I. A. exogène diminue dans le temps, dans les milieux non ensemencés. Lorsque, dans mes expériences, *N. galligena* est ensemencé, cette diminution s'accentue légèrement dans la fraction éthérée. Mais la quantité restante dans le milieu gélosé demeure pratiquement constante. La suite de l'expérimentation permet de voir principalement que (*fig.* 1 et 2) :

1° Sur milieu de base gélosé + A. I. A. + extraits de filaments ou milieux de culture de *R. nigricans* ou *F. vasinfectum*, ensemencés ou non, la quantité d'A. I. A. dosée dans *la fraction éthérée* n'est pas sensiblement modifiée par rapport à celle des séries sur milieu de base + A. I. A.

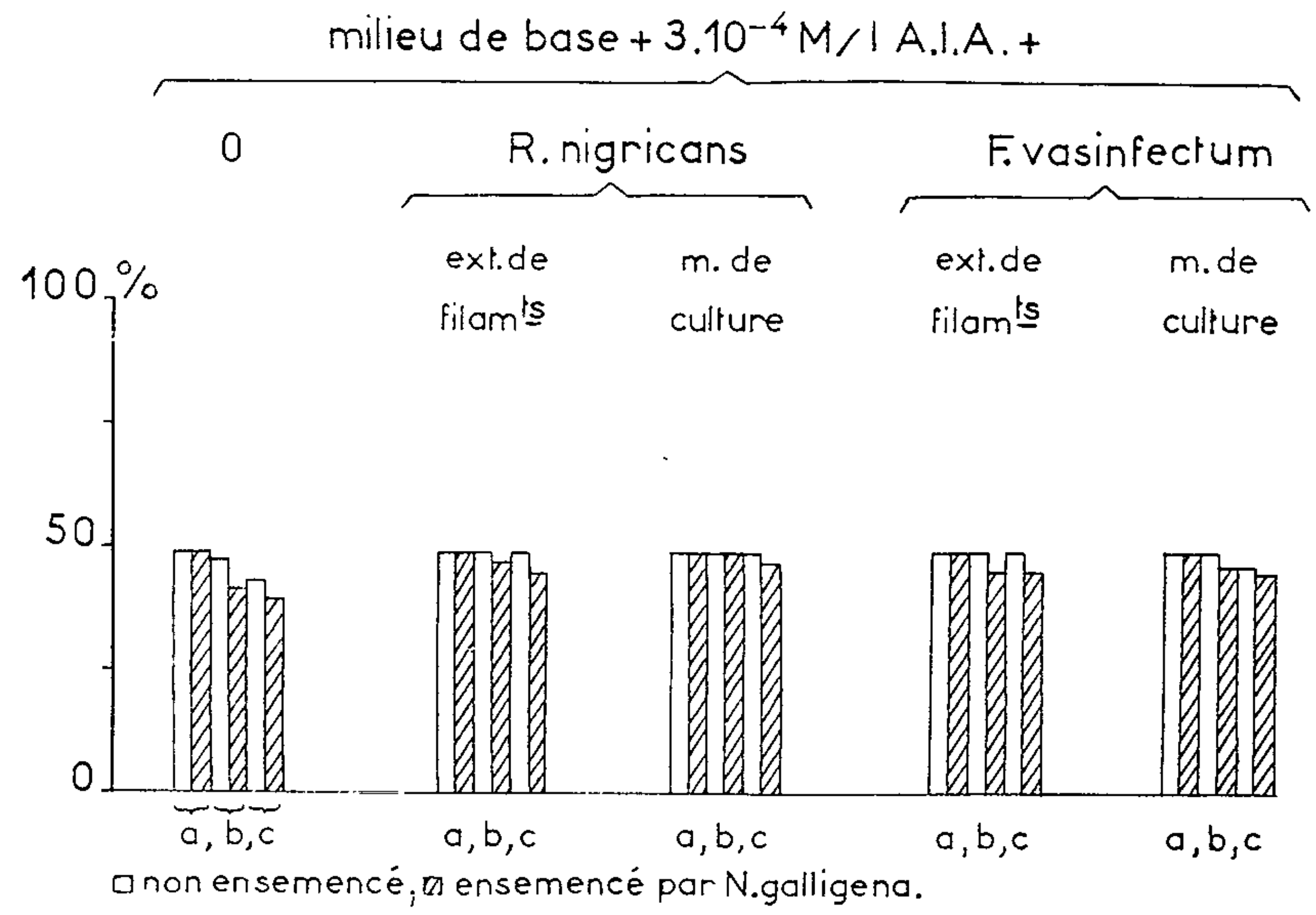



Fig. 1. — Quantité d'A. I. A. dans les extraits éthérés provenant du milieu de base gélosé auquel on ajoute les extraits de filaments ou les milieux de culture de champignons. (100 = quantité initiale d'A. I. A. exogène; temps : 0 = *a*, 8e jour = *b*, 15e jour = *c*.)

(*fig.* 1). Il semble même que la présence des extraits ait empêché en partie la disparition progressive de l'A. I. A. (après 15 jours on trouve environ 45 % d'A. I. A. dans les séries ensemencées contenant les extraits et 39 % dans celles sans extrait). De plus, l'analyse chromatographique indique, d'une part, que l'A. I. A. dosé est à l'état libre et que, d'autre part, la présence des extraits n'a donné naissance à aucune substance nouvelle.

2° Sur milieux de base + A. I. A. + acides organiques :

A. *Sans gélose et non ensemencés*, les dosages comme les chromatogrammes montrent une faible disparition de l'A. I. A. libre qui n'est pas uniquement due à l'inactivation dans le temps (en effet, après 15 jours : A. I. A. seul = 96 %; A. I. A. + acide citrique = 88 %) (*fig.* 2). De plus, on note la présence d'une substance nouvelle à $R_f$ mal défini, formant une traînée entre le tryptophane et l'A. I. A. Il faut insister sur le fait que ce composé s'est fabriqué en l'absence de tout organisme.

B. *Avec gélose, dans les fractions éthérées : Dans les séries non ensemencées*, les dosages indiquent une forte disparition de l'A. I. A. libre; elle est plus importante avec l'acide citrique qu'avec l'acide malique (après 15 jours : A. I. A. seul = 43 %; A. I. A. + acide malique = 31 %; A. I. A. + acide citrique = 6 %) (*fig.* 2). La chromatographie de ces fractions confirme bien

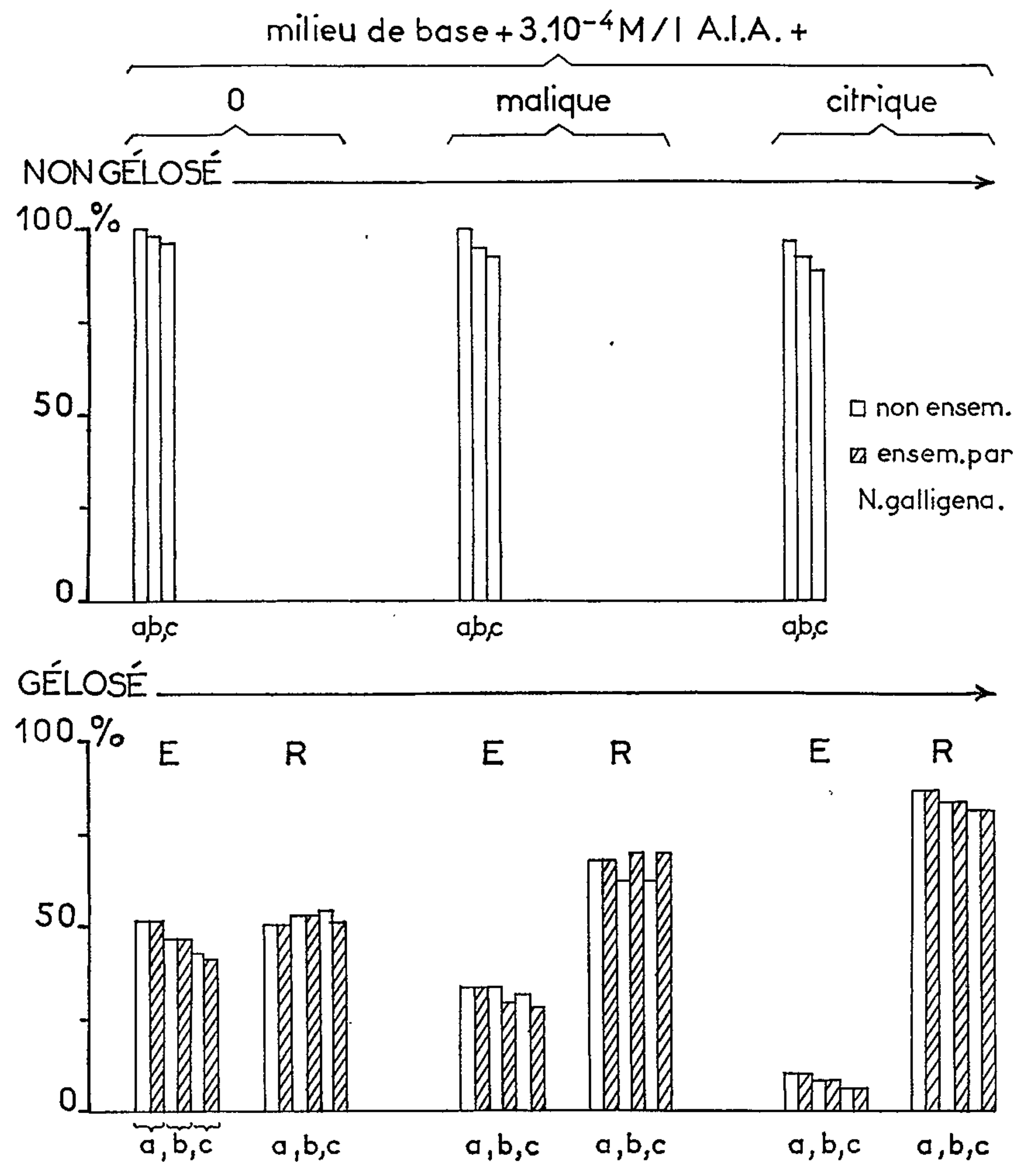



Fig. 2. — Évolution en fonction du temps ($a = 0$, $b = 8^e$, $c = 15^e$ jour) de la quantité d'A. I. A. en présence ou non d'acide malique ou citrique ($6.10^{-3}$ M/l). Milieu non gélosé : dosage colorimétrique. Milieu gélosé : E = A. I. A. dosé colorimétriquement dans l'extrait éthéré; R = A. I. A. restant dans le milieu gélosé et évalué par différence.

une diminution considérable des taches d'A. I. A. libre, sans formation d'aucun composé nouveau. *Dans les séries ensemencées*, les phénomènes constatés sont rigoureusement comparables. Mais on peut voir quelquefois une diminution plus grande encore de l'A. I. A. dosé et de l'intensité des taches chromatographiées par rapport aux séries non ensemencées, notamment avec l'acide malique.

C. *Dans le milieu gélosé, après extraction par l'éther, ensemencé ou non*, par chromatographie, on remarque *au contraire que l'A. I. A. est toujours*

*présent de façon importante*; de plus, il y a aussi apparition de la substance déjà constatée dans les milieux non gélosés, mais en quantité bien plus grande. Ce composé est de nature indolique, insoluble dans l'éther et thermolabile. Lorsque l'acide organique introduit est de l'acide citrique, la tache du composé est plus ramassée qu'avec l'acide malique.

De cet ensemble de résultats, il ressort que, chez *N. galligena* : 1° l'A. I. A. n'a pas été détruit par l'apport des divers extraits, qui n'ont apparemment pas activé non plus la destruction enzymatique de l'auxine dans les cellules du test; 2° les dosages sur fractions éthérées laisseraient croire que l'A. I. A. a été détruit de façon massive en présence d'acides organiques. Or, il subsiste en quantité importante dans le milieu gélosé après extraction à l'éther, même quand on note l'existence du composé indolique. Il faut aussi remarquer que, en l'absence de tout organisme, la présence d'acides organiques gêne la migration de l'A. I. A. dans l'éther; lorsque *N. galligena* est ensemencé, le phénomène s'accentue plus ou moins.

*En résumé*, compte tenu du mode opératoire, nos conclusions sont à rapprocher des observations de F. Nysterakis (8) dosant l'A. I. A. chez *N. galligena* en présence de biotine. Les différents facteurs antiauxiniques actifs sur la levée d'inhibition de *N. galligena* n'interviennent donc pas en provoquant la destruction de l'auxine dans le milieu et les cellules du test. Ces résultats et d'autres, obtenus par ailleurs (2), montrent que leur action essentielle doit être recherchée à un ou à des niveaux donnés du métabolisme de l'organisme inhibé.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) S. JEREBZOFF-QUINTIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 765.

(2) S. JEREBZOFF-QUINTIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1884.

(3) P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

(4) S. P. SEN et A. C. LÉOPOLD, *Physiol. Plantarum*, 7, 1954, p. 98.

(5) J. P. NITSCH et C. NITSCH, *Beitr. Biol. Pflanzen*, 31, 1955, p. 387.

(6) Je prenais une quantité équivalente au 1/50 de la fraction éthérée d'une culture, soit 0,4 ml du milieu gélosé après extraction éthérée.

(7) J. BERDUCOU, *Thèse Sciences*, Toulouse, 1957.

(8) F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 785.

PARASITOLOGIE. — *Sur un parasite énigmatique des Salpides de Villefranche-sur-Mer.* Note (*) de M. **René Ormières**, présentée par M. Étienne Wolff.

Dans des Salpes récoltées à Villefranche-sur-Mer, deux catégories de kystes énigmatiques ont été observés, nommés respectivement kystes simples et kystes à crampons. Les vermicules, contenus dans les kystes simples (*Thalia democratica* et *Salpa fusiformis*) et dans les kystes à crampons (*Salpa maxima* et *Salpa fusiformis*), par leur taille, leur ornementation et la présence d'un septum séparant le corps en deux parties — la plus grande contenant un noyau — auraient des affinités Grégariniennes, affinités non encore prouvées.

Au cours de deux séjours à la Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer, j'ai observé, dans les Salpides, deux types de kystes localisés le plus souvent sur les bandes musculaires entourant l'animal. On en trouve aussi dans le nucleus, mais non dans l'intestin. Nous nommerons les premiers, kystes simples et les seconds, kystes à crampons. Des kystes simples se rencontrent chez *Salpa fusiformis* Cuvier et *Salpa (Thalia) democratica* Forskal; des kystes à crampons s'observent chez *Salpa maxima* Forskal et *Salpa fusiformis* Cuvier.

Kystes simples. — Délimité par une membrane à double contour, le kyste simple est ellipsoïdal et mesure de 30 à 35 μ de long sur 20 à 25 μ de diamètre (*fig.* 1). Pelotonné dans ce kyste, se tient un vermicule arrondi aux deux extrémités, que nous pensons être un Sporozoaire. Souvent très difficile à déceler, une trace de septum divise le corps en deux parties inégales, la plus allongée contenant un noyau de 5 μ de diamètre. Ce parasite enkysté ressemble à une Grégarine. Sa cuticule n'a pas de différenciation marquée et les granulations cytoplasmiques s'apparentent à celles qu'on peut observer chez les Sporozoaires.

Dans un frottis de nucleus de *Salpa (Thalia) democratica*, montrant de nombreux kystes simples ainsi décrits, j'ai trouvé aussi trois exemples de Grégarines jeunes, de 38 μ de long environ (appartenant au genre *Thalicola*) [1], enveloppées par une ample cuticule (*fig.* 3).

Kystes a crampons. — Beaucoup plus compliqués que les kystes simples, visibles sous la loupe binoculaire, ils ne sont pas rares (*fig.* 2).

Ils sont formés d'une première enveloppe très fine qui est peut-être une réaction de l'hôte au parasitisme, dans laquelle se trouve le kyste proprement dit. Celui-ci, délimité par une membrane épaisse, transparente et élastique, est grossièrement rectangulaire, à angles arrondis. Cette enveloppe épaisse porte à ses deux pôles des crampons de fixation qui se dirigent vers l'avant ou vers l'arrière. Leur nombre n'est pas constant, en général 4 à 5 à l'extrémité que nous appellerons postérieure (à cause de la position du parasite à l'intérieur du kyste) et 7 à 8 à l'extrémité antérieure, quelquefois 10. Ces crampons sont le plus souvent bifides;

chaque bifurcation se divise à son tour et s'élargit à l'extrémité, permettant, semble-t-il, une fixation à toute épreuve. Ils proviennent directement de l'enveloppe épaisse.

A l'intérieur de la coque ainsi maintenue en place dans les tissus, se tient un vermicule replié une fois sur lui-même, qui ressemble vraiment à une Grégarine. Les deux parties, contrairement à ce qui se passe dans les

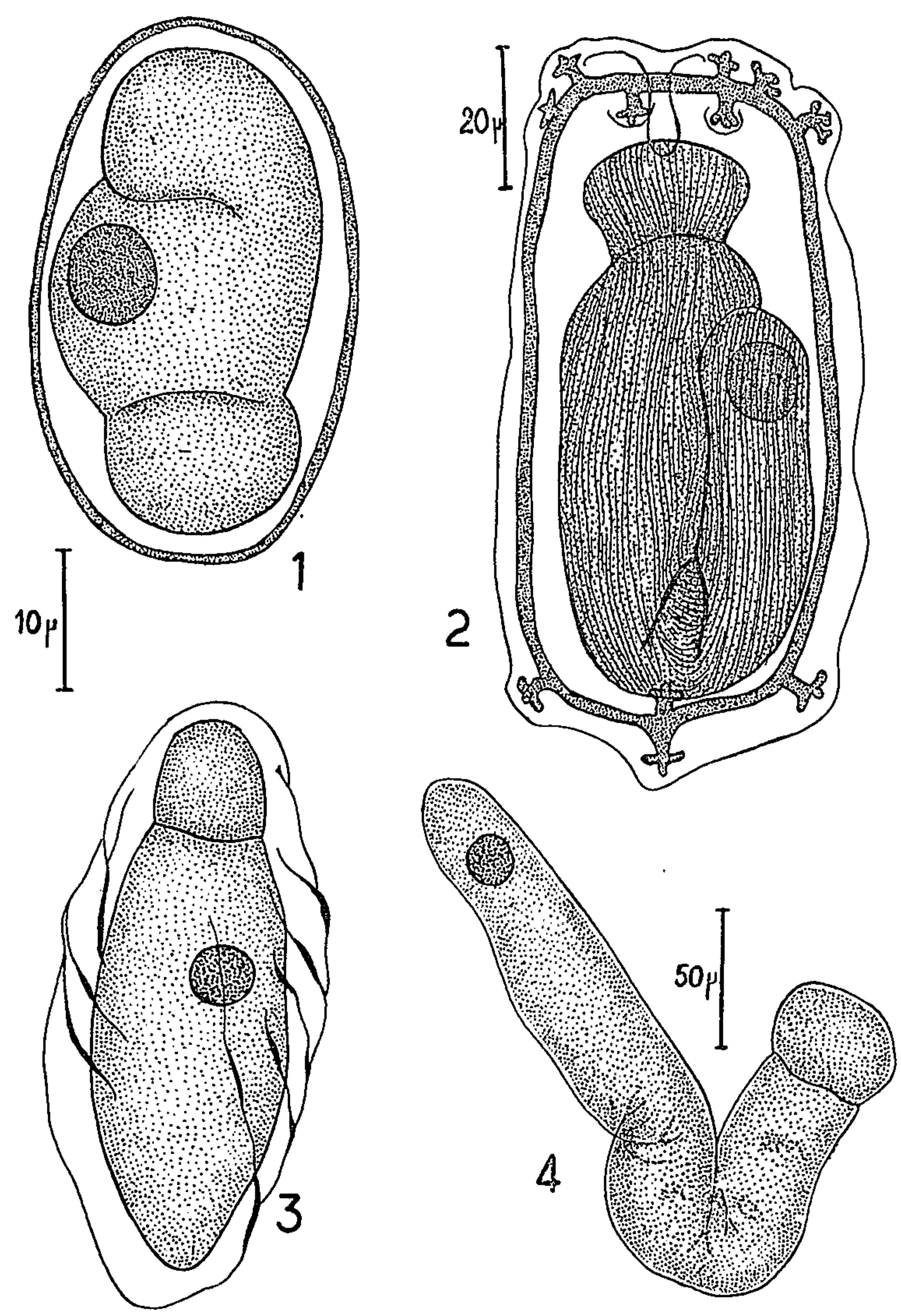



Fig. 1 à 4.

kystes minces, sont très nettes ici : l'une, antérieure, petite, qui peut être appelée « pseudoprotomérite » est large et nettement séparée de la deuxième, postérieure, très allongée, le « pseudodeutomérite ». Ce dernier contient un noyau volumineux, le plus souvent postérieur. Des stries nettes, visibles sur le vivant, très serrées parcourent le corps de ce curieux parasite. Tous ces détails sont visibles sans coloration, malgré l'épaisseur de la coque.

Au centre du pôle antérieur de cette coque, un canal (?) part de l'extérieur pour se renfler au contact du pseudoprotomérite. Il semble jouer ainsi un rôle dans la nutrition du parasite.

Ouvert à l'aide de fines aiguilles, l'animalcule déplié, à « épicyte » finement strié longitudinalement, a bien montré deux segments dont l'un contenait le noyau (*fig.* 4).

En plus de tous ces caractères extraordinaires, ce parasite en possède un autre : il semble grossir. Les plus petits kystes à crampons mesurent 60×30 μ; les plus grands observés 175×80 μ. La croissance de tels stades est donc énorme. Il existe des intermédiaires entre ces deux tailles et, dans un même hôte, on peut noter, côte à côte, des coques de 60, 100 et 160 μ de long sur respectivement 30, 50 et 65 μ de large.

Dans un kyste de 60 μ, le parasite déroulé mesure 85 μ environ; dans celui de 160 μ, il atteint 240 μ avec pseudoprotomérite de 20 μ de haut. Son épaisseur est de 40 à 45 μ avec un noyau de 15 μ de diamètre. Certains parasites déroulés ont 300 μ de long. Ce sont donc de grandes formes.

Discussion. — Les kystes simples des *Thalia* peuvent être interprétés, soit comme des stades de Coccidies, soit comme des stades de Grégarines. Les kystes à crampons par contre, font pencher la balance en faveur d'une affinité avec les Grégarines, bien que ces affinités ne soient pas prouvées.

Certains caractères semblent confirmer notre point de vue :

*Taille et forme.* — Si certaines Coccidies ont une grande taille (800 μ pour les *Myriospora*) c'est là une exception. Les « Sporozoaires » déroulés de 300 μ, de forme très allongée, ont une allure grégarinienne.

*Ornementation.* — Les stries longitudinales sont identiques à celles qu'on rencontre chez *Thalicola salpæ* (Frenzel, 1885), Grégarine parasite de *Salpa maxima*.

*Septum.* — La présence d'un septum séparant le corps en deux parties distinctes très inégales, la plus grande contenant un unique noyau, rappelle la séparation entre protomérite et deutomérite chez les Grégarines. C'est surtout ce caractère qui nous permet d'émettre l'hypothèse des affinités grégariniennes des kystes à crampons.

Les kystes simples ou à crampons ne paraissent pas être des stades aboutissant à une multiplication, mais plutôt des stades d'attente, doublés de stades de croissance.

Bien que le « devenir » de ces formations parasitaires ne soit pas élucidé, bien que leur origine soit encore à l'état d'hypothèse, il a semblé utile de signaler leur présence dans les Salpes et de les décrire en détail.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) Les Grégarines de Salpes, mal connues, ont toujours été placées dans le genre *Gregarina*, dont les représentants sont essentiellement parasites intestinaux d'Orthoptères et de Coléoptères. Dans un travail à l'impression, j'ai proposé le nom de *Thalicola* pour les Grégarines parasites de Salpes.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

PARASITOLOGIE. — *Mise en évidence de l'appareil parabasal de* Trichomonas vaginalis (*Donné*, 1837) *par la réaction de l'acide periodique-Schiff* (*PAS*). Note (*) de MM. **Raymond Cavier** et **Pierre Georges**, présentée par M. René Fabre.

Chez *Trichomonas vaginalis*, entretenu en culture abactérienne, il est possible de mettre en évidence un organite juxta-nucléaire fortement PAS positif, que nous considérons identique à l'appareil de Golgi ou corps parabasal.

Dès 1959, Grimstone [1] appliquait la technique de coloration à l'acide periodique-Schiff au flagellé *Trichonympha* et parvenait ainsi à mettre en évidence l'appareil parabasal. Il nous a semblé intéressant d'appliquer ce procédé à *Trichomonas vaginalis.*

Les flagellés utilisés proviennent uniquement de cultures abactériennes entretenues sur milieu de Magara [2] et agées de 48 h. Les *Trichomonas* sont recueillis par centrifugation et le culot de flagellés est lavé à deux reprises par une solution isotonique de chlorure de sodium.

Divers agents fixateurs sont utilisés :

— L'alcool absolu pendant 30 à 60 mn.

— Les vapeurs d'acide osmique dégagées par une solution aqueuse à 1 %, pendant 15 s avant l'étalement.

— Le liquide de Bouin pendant 40 à 60 mn.

Après fixation les lames sont lavées, puis traitées à froid pendant 5 mn par une solution aqueuse d'acide periodique à 0,5 %. Après un nouveau rinçage les lames sont placées dans le réactif de Schiff pendant 15 mn.

L'élimination de l'excès de réactif est assurée par trois brefs passages dans des bains d'eau sulfureuse (métabisulfite de sodium à 10 %, 6 ml; acide chlorhydrique normal, 5 ml; eau distillée, 100 ml).

Enfin les préparations sont lavées, déshydratées et montées.

Le constraste de la coloration peut être amélioré par une faible coloration de fond. Seule l'hématoxyline de Heidenhain nous a donné de bons résultats.

Lorsque les préparations sont observées, il apparaît nettement une formation rose assez volumineuse étroitement accolée au noyau. Cette formation est rejetée sur le côté de la cellule et très proche du point d'insertion des flagelles (blépharoplaste).

Par sa forme, sa localisation, cette formation doit être assimilée au corps parabasal tel qu'il est révélé par les techniques d'imprégnation à l'argent.

Alors que Grimstone considère que cette réaction révèle des mucopolysaccharides, nous admettons que les substances révélées sont plus vraisemblablement de nature lipidique.

En effet, quel que soit le fixateur utilisé nous avons toujours obtenu des images semblables, même en nous adressant à l'acide osmique qui est proscrit des fixateurs destinés à révéler des hydrates de carbone.

D'autre part, Schneider et Kuff (3) ont aussi noté une forte réaction PAS positive du matériel de Golgi isolé par ultracentrifugation, et ont montré que cette réaction n'apparaissait que dans l'extrait alcoolique, ce qui plaide en faveur de la présence d'un lipide comme responsable de la coloration observée.

Enfin on sait [Wolman (5) Strehler (4)] que divers lipides peuvent être facilement révélés par le PAS.

*En conclusion*, l'appareil parabasal de *Trichomonas vaginalis*, comme celui de *Trichonympha*, peut être mis en évidence par le PAS. La réaction semble plutôt due à des lipides qu'à des mucopolysaccharides. Cette conclusion est en accord avec les affinités tinctoriales connues de l'appareil de Golgi (osmium, noir Soudan, etc.) qui sont essentiellement des réactions de mise en évidence des lipides.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) A. V. GRIMSTONE, *Aspects of cytoplasmic organization in* Trichonympha (*XVth. Intern. Cong. Zool.*, London, 1959, sect. 6, p. 480-482).

(2) M. MAGARA, E. AMINO et E. YOKOUTI, *Amer. J. trop. Med. Hyg.*, 2, 1953, p. 267-270.

(3) W. C. SCHNEIDER et E. L. KUFF, *Amer. J. Anat.*, 94, n° 2, 1954, p. 209-224.

(4) B. L. STREHLER, D. D. MARK, A. S. MILDVAN et M. V. GEE, *J. Gerontol.*, 14, 1959, p. 430.

(5) M. WOLMAN, *St. Technol.*, 31, n° 6, 1956, p. 241-245.

(*Laboratoire de Parasitologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action sur la gestation et le développement fœtal d'un dérivé glutarimique, l'aturbane.* Note (*) de

M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'aturbane (chlorhydrate de α-phényl-α-(β'-diéthylamino-éthyl-glutarimide) administré à des doses représentant 50 à 250 fois celles utilisées en clinique, détermine chez la Souris, le Rat et le Lapin des résorptions mais aucune malformation. Ces résultats suggèrent que l'action tératogène de la thalidomide n'est pas liée à la fraction glutarimide.

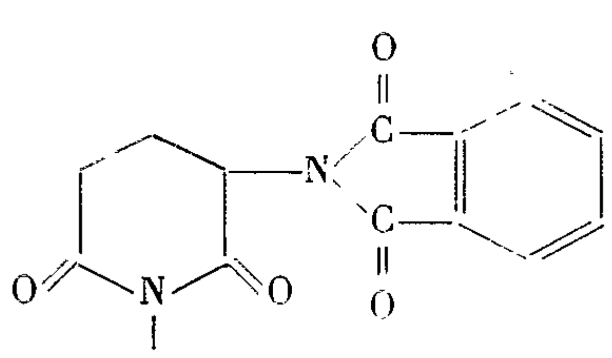
Les accidents de la thalidomide en révélant qu'un médicament, bien toléré par la mère, est capable de perturber le développement embryonnaire et de provoquer des malformations, ont attiré l'attention sur le danger pour la progéniture de certaines substances. Les neuroleptiques et les antiémétiques étant des agents thérapeutiques fréquemment utilisés chez la femme enceinte, plusieurs corps appartenant à ces deux groupes, furent incriminés dans l'étiologie des malformations humaines. C'est ainsi que (Taussig, 1962) ([1]) fut amenée à exprimer des soupçons à l'égard du glutéthimide ou α-phényl-α-éthyl-glutarimide, somnifère utilisé depuis 1958.

Cette hypothèse qui reposait uniquement sur des considérations théoriques, notamment sur l'existence d'une certaine analogie chimique entre la thalidomide et le glutéthimide suscita une vive inquiétude.

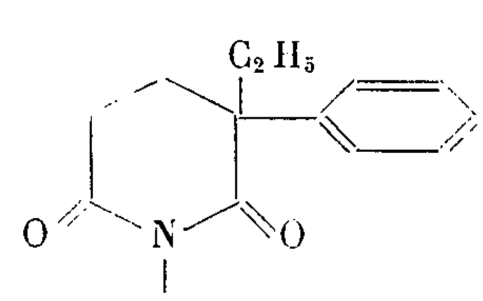
L'incertitude dans laquelle on se trouvait alors nous incita à examiner l'action du glutéthimide sur l'animal gestant. Les résultats furent négatifs : des doses représentant 10 à 50 fois celles utilisées en clinique, ne déterminèrent aucune malformation chez les trois espèces examinées [([2]), ([3])].

Par la suite, des enquêtes cliniques effectuées dans plusieurs pays mirent en évidence l'absence d'action tératogène du glutéthimide. Ainsi le doute qui avait plané pendant un certain temps sur ce médicament put être levé.

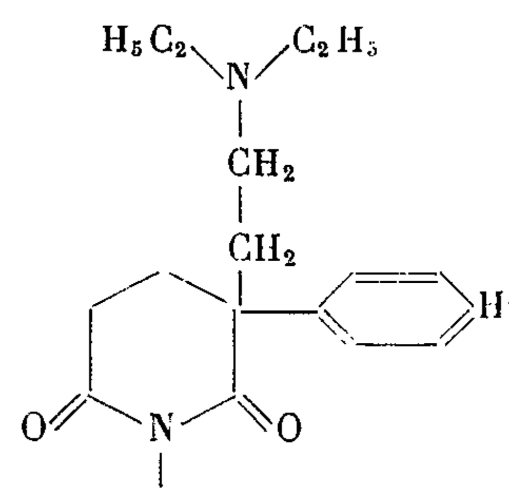
Une question analogue se posait récemment pour un autre dérivé glutarimique utilisé en thérapeutique, l'aturbane ou chlorhydrate de α-phényl-α-(β'-diéthyl-amino-éthyl-glutarimide).




Thalidomide
(α-phtalimido-glutarimide)




Doridène
(α-phényl-α-éthyl-glutarimide)




Aturbane
(Chlorhydrate de α-phényl-α-(β'-diéthylamino-éthyl-glutarimide)

Nous avons ainsi été amenés à étudier l'influence de cet anticholinergique et antispasmodique sur la gestation et le développement fœtal du Rat, de la Souris et du Lapin. Les mêmes techniques que pour la thalidomide et le glutéthimide furent utilisées pour ce corps.

Pour les rats, des sujets primipares de lignée Wistar d'un poids moyen de 220 g furent employés. Les souris également primipares, pesaient en moyenne 22 g et appartenaient à une lignée Swiss Albinos. Les lapins de provenance connue, pesaient en moyenne 2 800 à 3100 g. Pour ces trois espèces l'accouplement a été vérifié par frottis vaginal. La découverte des spermatozoïdes fut considérée comme le premier jour de la gestation. Pour les souris et les rats, l'évolution de la gestation fut contrôlée au moyen de frottis vaginaux quotidiens.

TABLEAU I.

*Influence de l'aturbane sur la gestation et le développement prénatal.*

| Espèce. | Dose (mg/kg). | Dates du traitement. | % de résorptions totales. | % de malformations apparentes. |
|---|---|---|---|---|
| Souris....... | Témoin | – | 5 | 0 |
| | 10 | 1er au 12e jour | 5 | 0 |
| | 30 | 6e au 12e » | 5 | 0 |
| | 30 | 1er au 12e » | 15 | 0 |
| | 50 | 6e au 12e » | 20 | 0 |
| | 50 | 1er au 12e » | 15 | 0 |
| Rat......... | Témoin | – | 0 | 0 |
| | 10 | 6e au 12e jour | 5 | 0 |
| | 10 | 1er au 12e » | 0 | 0 |
| | 20 | 6e au 12e » | 5 | 0 |
| | 20 | 1er au 12e » | 9 | 0 |
| | 40 | 6e au 12e » | 6,5 | 0 |
| | 40 | 1er au 12e » | 13 | 0 |
| | 60 | 1er au 12e » | 6,5 | 0 |

TABLEAU II.

*Influence de l'aturbane sur la gestation et le développement prénatal du Lapin.*

| Dose (mg/kg). | Dates du traitement. | % de résorptions totales. | % de résorptions partielles. | % de malformations apparentes. |
|---|---|---|---|---|
| Témoin.......... | – | 0 | 6 | 0 |
| 20.............. | 6e au 14e jour | 0 | 12 | 0 |
| 30.............. | 6e au 14e » | 0 | 16 | 0 |
| 40.............. | 6e au 10e » | 20 | 34 | 0 |
| 40.............. | 6e au 14e » | 20 | 42 | 0 |
| 50.............. | 6e au 14e » | 20 | 47 | 0 |

Résorptions totales : utérus vide à l'autopsie.

Résorptions partielles : présence de points d'implantation décelables à l'examen direct.

L'aturbane a été administré par voie sous-cutanée. Les dates de traitement et les doses sont indiquées dans les tableaux I et II qui résument les résultats obtenus chez les différentes espèces.

Les animaux ont été sacrifiés au gaz d'éclairage avant la mise bas et les fœtus ont fait l'objet d'un examen à la loupe binoculaire immédiatement après le prélèvement et 48 h plus tard après fixation dans le liquide de Bouin.

L'aturbane est bien toléré chez les trois espèces, le comportement général des animaux n'est pas modifié même avec des doses de 50 mg/kg, ce qui représente environ 200 à 250 fois la dose thérapeutique.

Chez la Souris, des traitements institués immédiatement après l'accouplement ou seulement à partir du 6e jour de la gestation diminuent légèrement la fertilité. Cependant, même pour les traitements les plus intensifs, le taux de résorption ne dépasse pas 20 %. Le développement embryonnaire s'effectue normalement, aucun des fœtus examinés ne présenta d'anomalies.

Les résultats sont sensiblement analogues pour le Rat : peu de résorptions fœtales et aucune anomalie.

Le Lapin s'avère un peu plus sensible à l'action de l'aturbane que les deux espèces précédentes.

Si avec des doses de 20 et 30 mg/kg l'évolution de la gestation est à peine modifiée, des doses de 40 et 50 mg/kg déterminent des résorptions, mais aucun fœtus survivant ne présenta de malformations.

Ainsi, contrairement à la thalidomide, ce dérivé de la glutarimide ne détermine aucune malformation chez les trois espèces examinées.

Les raisons de la différence d'action sur le fœtus de la thalidomide et des deux dérivés glutarimiques, glutéthimide et aturbane, que nous avons examinés, nous échappent encore.

Nos résultats suggèrent toutefois que l'action nocive de la thalidomide ne serait pas liée à sa fraction glutarimide comme pouvaient le faire penser les observations biochimiques de Faigle et coll. (1962) [4], mais plutôt au composant phtalimide.

Cette impression paraît être étayée par les récents travaux de l'École de Bovet.

L'étude de divers dérivés de la thalidomide a conduit Misiti et coll. (1963) [5] à douter qu'une perturbation du métabolisme d'un acide aminé naturel puisse être la cause de l'action tératogène de la thalidomide. Ces auteurs considèrent la fraction phtalimide comme la plus dangereuse pour le fœtus, car plusieurs dérivés tels que l'isopropylphtalimide, l'isobutylphtalimide, l'isoamylphtalimide et la N-butylphtalimide exercent la même action nocive sur la gestation de la Ratte que la thalidomide (Bignami et coll., 1963) [6]. Ils empêchent souvent l'implantation, freinent le développement fœtal et provoquent un fort pourcentage de résorption.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) H. B. TAUSSIG, *J. A. M. A.*, 180, 1962, p. 1106.

(2) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 5.

(3) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1841.

(4) J. W. FAIGLE, H. KEBERLE, W. RIESS et K. SCHMID, *Experientia*, 18, 1962, p. 389.

(5) D. MISITI, V. ROSNATI, G. BIGNAMI, F. BOVET-NITTI et D. BOVET, *J. Med. Chemist.*, 6, 1963, p. 464.

(6) G. BIGNAMI, F. BOVET-NITTI et V. ROSNATI, *Third Inter. Meeting Forensic Immun. Med. Pathol. Toxicol.*, London, 1963.

*(Laboratoire d'Embryologie de la Faculté de Médecine et Clinique Baudelocque, Paris.)*

PHYSIOLOGIE. — *L'activité cholinestérasique splénique chez le Rat; ses modifications chez les rats élevés aseptiquement.* Note (*) de

Mlle LUCIE ARVY, présentée par M. Robert Courrier.

Les follicules malpighiens spléniques du Rat comportent une gaine artériolaire du type housse de Schweigger-Seidel; cette gaine est absolument dépourvue de cholinestérase histochimiquement décelable. Les follicules de Malpighi dans leur ensemble (gaine artériolaire et enveloppe lymphoïde) sont hypertrophiés chez les jeunes rats élevés aseptiquement.

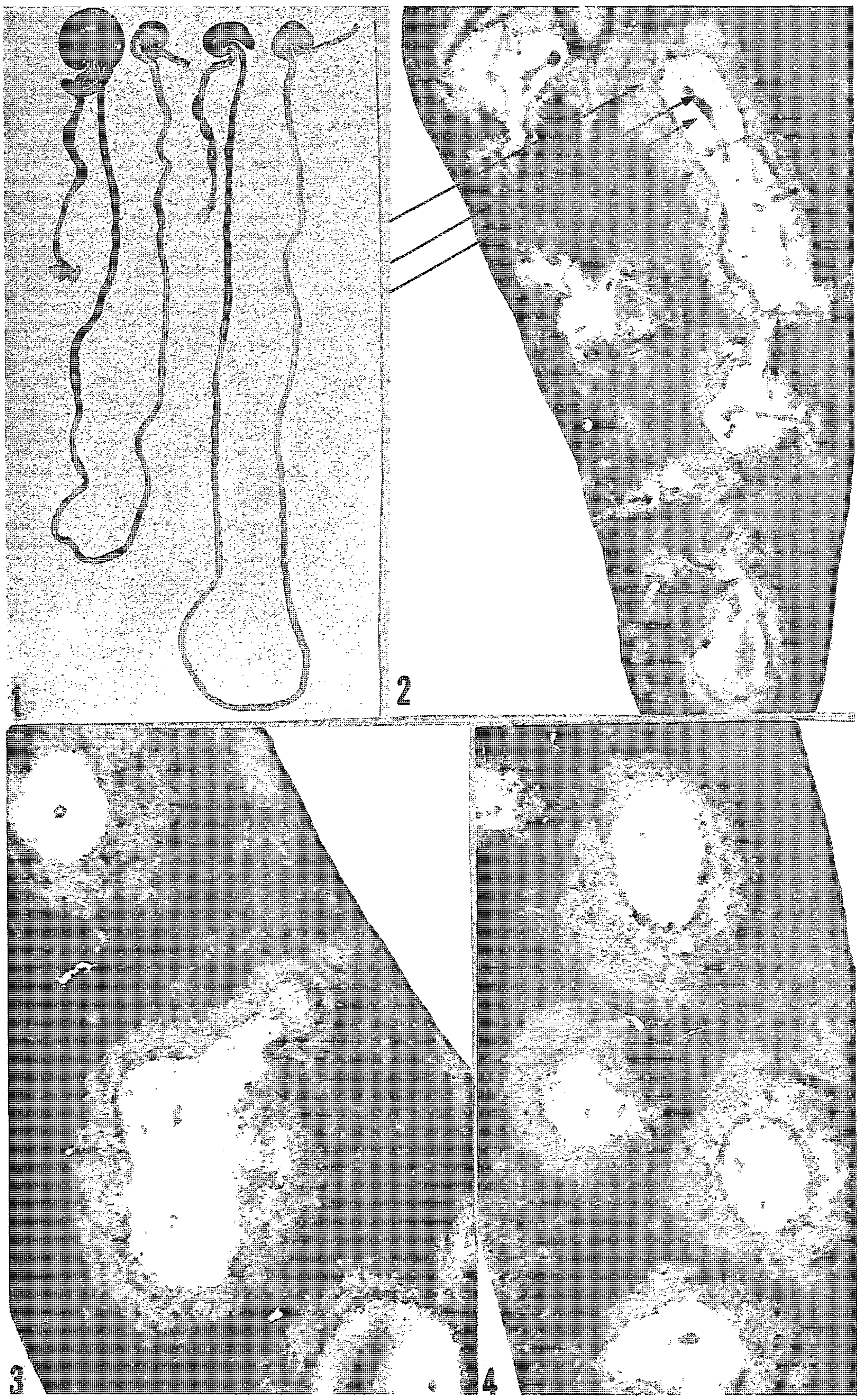
Quelques chercheurs [(1) à (14)] ont étudié les « organes lymphoïdes » de divers Vertébrés élevés aseptiquement; les données relatives à la rate sont très contradictoires. Travaillant sur des poulets, Thorbecke et coll. (12) notent une certaine réduction du « tissu lymphoïde » chez les poulets aseptiques par rapport aux poulets élevés dans les conditions habituelles; cependant, Luckey (5) trouve des rates plus petites chez les poulets « germfree »; ces rates sont macroscopiquement normales, en structure, couleur, consistance, etc. Chez le Cobaye, Glimstedt (13) observe des rates de 0,160 g chez des cobayes aseptiques, quand leurs témoins de même âge (un mois) ont des rates de 0,301 g; 30 jours plus tard, les cobayes aseptiques ont encore des rates plus petites que celles des cobayes septiques âgés d'un mois; elles ne pèsent que 0,291 g (celles des septiques pesant alors 0,483 g) : Phillips et coll. (14) signalent les mêmes anomalies, sans noter de différence dans la répartition des pulpes blanche et rouge. Cependant, chez les Souris septiques et aseptiques, le nombre, la répartition, l'histochimie des macrophages spléniques, sont les mêmes chez les deux types de Souris [Bauer et coll. (1)]. Chez le Rat enfin, Gordon et Wostmann (2) trouvent pour la rate des rats septiques un poids moyen de 465 mg pour 100 g de poids corporel, quand ce rapport ne dépasse pas 254 mg pour 100 g chez les rats élevés aseptiquement.

La Rate étant connue pour être fortement impliquée dans la défense de l'organisme, il m'a paru opportun de rechercher si quelque différence d'activité enzymatique pouvait être observée entre les rates des rats

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Proportions relatives des divers segments du tube digestif d'un rat élevé aseptiquement (*à gauche*) et d'un rat élevé septiquement (*à droite*) (âge : un mois et demi).

Fig. 2 à 4. — *En noir* : activité acétylcholinestérasique splénique chez des rats d'un mois et demi. Fig. 2 : Rat septique; flèche supérieure : gaine lymphoïde; flèche centrale : artériole du follicule malpighien; flèche inférieure : gaine périartériolaire, type housse de Schweigger-Seidel. Fig 3 et 4 : Aspect des follicules malpighiens chez des rats élevés aseptiquement (3, en coupe oblique; 4, en coupe transversale). (Même grossissement que la figure 2).


1
2
3
4

élevés aseptiquement et celles des rats élevés septiquement. J'ai recherché, en particulier, s'il existait des différences notables, dans les localisations ou dans les intensités des activités acétylcholinestérasique et butyrylcholinestérasique.

Nous savions que la rate du Rat est capable d'hydrolyser l'acétylcholine et qu'elle le fait beaucoup plus activement (4 fois plus) que la rate du Cobaye ([15]), soit environ trois fois plus activement que la rate du Cheval ([16]), les mégacaryocytes spléniques étant remarquablement riches en acétylcholinestérase [([17]), ([18])].

*Matériel et techniques.* — J'ai pu examiner trois lots de 3, de 4 et de 8 rats mâles élevés aseptiquement ([27]) (3 mâles le 26 novembre 1963, 4 mâles le 11 février et 8 mâles le 17 du même mois; les rats des deux premiers lots appartenaient à deux fratries; leur poids variait entre 140 et 150 g et leur âge était de 43 jours pour le premier lot et de 45 jours pour le second; les 8 mâles du dernier lot étaient âgés de 66 jours et pesaient, en moyenne 231 g; ils ont été comparés avec 5 mâles de même âge, pesant 235 g (poids moyen). Les rates fixées pendant peu de temps par le formol à 10 % neutre et froid ont été coupées au microtome à congélaiton. La technique de révélation des activités enzymatiques a mis en œuvre l'acétyl et la butyrylcholine [([19]), ([20])].

*Observations.* — Les tubes digestifs des rats (*fig.* 1) présentent les caractéristiques classiques; celles des rats aseptiques (proportions différentes des divers segments du tube digestif, avec hypertrophie cæcale) ont été illustrées dès 1938, par Gustafsson ([21]).

Les poids des rates des rats aseptiques ont toujours été supérieurs à ceux des rates des rats témoins; or, les rats du premier lot avaient été tués par saignée, ceux du deuxième lot avaient été assommés et ceux du troisième lot (utilisés pour d'autres recherches) avaient été anesthésiés à l'éther; l'augmentation de la taille de la rate chez les rats aseptiques semble donc bien réelle. Cette augmentation est peu importante : les rates des huit mâles aseptiques pesaient, en moyenne, 0,725 g, quand les rates des cinq rats septiques pesaient 0,690 g.

Les rates des animaux septiques (*fig.* 2) comme celles des rats aseptiques n'ont d'activité cholinestérasique que dans la pulpe rouge; l'activité acétylcholinestérasique est beaucoup plus forte que la butylcholinestérasique. Comme celle des rats septiques, les rates des rats aseptiques (*fig.* 3 et 4) sont pourvues de gaines périartérielles absolument inactives, tant sur l'acétyl que sur la butyrylcholine; ces gaines sont elles-mêmes entourées de tissu splénique de type lymphoïde très peu actif sur les deux esters de choline. L'examen des préparations permet de noter un développement relativement beaucoup plus important de la pulpe blanche chez les rats aseptiques, comme le font apparaître les photographies (*fig.* 2 à 4)

prises au même grossissement; cette différence très importante chez les rats âgés de 45 jours l'est moins chez les rats de 66 jours. Mieux que toute autre technique histologique, la recherche de l'activité cholinestérasique fait apparaître les différences morphologiques entre les deux types de rates.

*Discussion.* — Les observations faites au cours de cette recherche peuvent être discutées à plusieurs égards.

1° Dans l'état actuel de mon information, je ne vois aucune raison pouvant expliquer l'augmentation de la pulpe blanche splénique; je ne sais si elle doit être rapportée à l'état « sans germes », plutôt qu'à une différence dans la composition des régimes des deux lots de rats ou à d'autres facteurs. Cependant, il est vraisemblable de rapporter la réduction de la pulpe rouge, chez les rats aseptiques à une inactivité relative du système réticulo-endothélial, puisque ces rats sont à l'abri de diverses agressions dans les conditions de la vie sans germes.

2° Les rats étudiés semblent bien être sans germes, si l'on se fie à l'aspect classique de leur tube digestif; nous savons néanmoins qu'un développement cæcal considérable ne témoigne pas absolument d'un état aseptique, puisqu'un développement cæcal important peut être obtenu chez des rats par un régime déséquilibré ([22]); récemment, Pleasants ([23]) a pu admettre que la distension cæcale varie avec la souche, l'âge, la ration, la lactation, etc. et qu'elle témoigne d'une richesse du contenu intestinal en hydrates de carbone peu absorbables.

3° Les artérioles spléniques du Rat sont pourvues de gaines formées de cellules imbriquées, squameuses; ces gaines sont du type des housses de Schweigger-Seidel; elles apparaissent si peu distinctes avec les techniques histologiques banales qu'elles ont été niées [([24]), ([25])]; sur coupes transversales elles donnent aux follicules malpighiens spléniques un aspect fondamentalement différent de celui des centres clairs germinatifs décrits par Flemming ([26]) dans les ganglions lymphatiques.

*Conclusions.* — *a.* L'étude des activités cholinestérasiques spléniques fait apparaître à la perfection les follicules de Malpighi : ils tranchent, par leur manque de cholinestérase sur la pulpe rouge qui est riche. Les follicules sont constitués par une gaine périartériolaire de type housse de Schweigger-Seidel entourée de tissu lymphoïde.

*b.* Chez les jeunes rats élevés aseptiquement jusqu'à l'âge de 45 et de 66 jours, au moins, la pulpe blanche dans son ensemble (gaine périartérielle et enveloppe lymphoïde) est plus importante que chez les rats élevés dans les conditions habituelles, septiques.

*c.* Jointes aux recherches antérieures sur les activités cholinestérasiques spléniques [([19]), ([20])], l'étude des rats aseptiques révèle l'étonnante plasticité de la rate et indique qu'elle joue quelque rôle important dans l'homéostasie.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) H. BAUER, R. E. HOROWITZ, S. M. LEVENSON et H. POPPER, *Amer. J. Pathol.*, 42, 1963, p. 471-483.

(2) H. A. GORDON et B. S. WOSTMANN, *Anat. Rec.*, 137, 1960, p. 65-70.

(3) H. A. GORDON, *Amer. J. Digest. Dis.*, 5, 1960, p. 841-867.

(4) P. L. KNIGHT, *Symp. Rec. Adv. in Germfree animal experimentation*, Amherst (U. S. A.), 1963, p. 13.

(5) T. D. LUCKEY, *Germfree life and gnotobiology*, Academy Press, New York, 1963, p. 512.

(6) M. MIYAKAWA, *Ann. New York Acad. Sc.*, 78, 1959, p. 221-236.

(7) A. W. PHILLIPS et J. E. SMITH, *Adv. appl. Microbiol.*, 1, 1959, p. 141-174.

(8) J. R. PLEASANTS, *Symp. Rec. Adv. in Germfree animal experimentation*, Amherst (U. S. A.), 1963, p. 6.

(9) H. SPRINZ, D. KUNDEL, G. J. DAMMIN, R. HOROWITZ, H. SCHNEIDER et S. B. FORMAL, *Amer. J. Pathol.*, 39, 1961, p. 681-695.

(10) G. J. THORBECKE, *Ann. New York Acad. Sc.*, 78, 1959, p. 237-246 et 247-253.

(11) P. L. KNIGHT, *Symp. Rec. Adv. in Germfree animal experimentation*, Amherst (U. S. A.), 1963, p. 13.

(12) G. J. THORBECKE, H. A. GORDON, B. S. WOSTMANN, M. WAGNER et J. A. REYNIERS, *J. infect. Dis.*, 101, 1957, p. 237-251.

(13) G. GLIMSTEDT, *Acta pathol. microbiol. scand.*, suppl. 30, 1936, p. 1-295.

(14) B. P. PHILLIPS, P. A. WOLFE et H. A. GORDON, *Ann. New York Acad. Sc.*, 78, 1959, p. 183-207.

(15) J. H. QUASTEL, M. TENNENBAUM et A. H. WHEATLEY, *Biochem. J.*, 30, 1936, p. 1668-1681.

(16) A. MARNAY, *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 519.

(17) G. ROGISTER, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1900.

(18) M. A. GEREBTZOFF, *Cholinesterases. A histochemical contribution to the solution of some functional problems*, Pergamon Press, 1959, p. 195.

(19) L. ARVY, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1560.

(20) L. ARVY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3505 et *C. R. Soc. Biol.*, 1963 et 1964 (sous presse).

(21) B. E. GUSTAFSSON, *Acta pathol. microbiol. scand.*, suppl. 73, 1948, p. 1-130.

(22) B. JELINEK, M. KATAYAMA et A. E. HAPER, *Canad. J. med. Sc.*, 30, 1952, p. 447-482.

(23) J. R. PLEASANTS, Communication personnelle (1er janvier 1964).

(24) P. DUSTIN, *Arch. Biol.*, 49, 1938, p. 62.

(25) T. SNOOK, *Amer. J. Anat.*, 87, 1950, p. 31-62.

(26) W. R. FLEMMING, *Arch. für mikr. Anat.*, 24, 1885, p. 355-361.

(27) Fournis par le Centre de Sélection des animaux de laboratoire de Gif-sur-Yvette (C. N. R. S.).

*(C. N. R. Z., à Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)*

PHYSIOLOGIE. — *Glycolyse aérobie dans la phase prémitotique du foie de Rat en hypertrophie compensatrice.* Note (*) de M. **Roger Derache** et Mlle **Danièle Gaillard**, transmise par M. Albert Vandel.

La glycolyse aérobie d'un homogénat de foie de Rat hypertrophié par compensation après hépatectomie partielle est moins élevé dès les premières heures qui suivent l'hépatectomie : le phénomène se poursuivant pendant plusieurs jours. Par contre, la respiration endogène du tissu en régénération est beaucoup plus intense que le tissu normal; le foie en régénération utiliserait donc pour ses besoins énergétiques des substrats de la protéolyse dès les premières heures de la réparation et des lipides d'origine extra-hépatique les jours suivants.

Il est bien établi, à l'heure actuelle que des tissus tumoraux en pleine prolifération présentent par rapport à des tissus comme le foie, le rein, le cœur ou le cerveau un pouvoir moindre de respiration comme le témoigne l'accumulation d'acide lactique. Ce phénomène opposé à celui de l'effet Pasteur, a été appelé effet « Crabtree » [(1) à (4)]; on l'explique en général par le fait que l'augmentation de la vitesse des processus glycolytiques demanderait plus de phosphate et de DPN, et qu'ainsi ceux-ci ne seraient plus disponibles pour la respiration normale au niveau du cycle tricarboxylique de Krebs.

Par ailleurs, nous avons établi dans une Note précédente, que la glycolyse anaérobie dans le foie en régénération, dans la phase prémitotique qui précède la réparation proprement dite du tissu, n'était guère modifiée, le tissu laissé en place après hépatectomie présentant un pouvoir glycolytique normal par rapport au tissu témoin, sauf dans les toutes premières heures où l'on assiste à une synthèse accrue de l'acide lactique (5).

Dans ces conditions il était intéressant d'étudier la respiration du tissu en réparation mais, nous nous sommes surtout attachés dans ce travail à préciser les phénomènes d'oxydations qui se passent dans la phase prémitotique qui précèdent ces divisions cellulaires, c'est-à-dire dans les premières 24 h qui suivent l'ablation du foie.

*Méthodes.* — Nous avons utilisé des rats Whistar W. A. G., d'un poids moyen de 180 g et répartis en cinq lots, chaque lot comportant sept rats.

Ces lots désignés sous les noms de $H_1$, $H_2$, $H_3$, $H_4$, $H_5$, comprennent chacun des rats sacrifiés 5 h, 10 h, 24 h, 48 h et 5 jours après l'hépatectomie, pratiquée selon la technique d'Higgins et Anderson (6). Les foies prélevés lors de l'hépatectomie nous ont servi d'échantillons témoins. Après les différents temps d'attente indiqués, les foies sont prélevés et homogénéisés dans un milieu contenant du saccharose 0,25 M, à l'aide d'un appareil de Potter et Elvehjen.

Le pouvoir glycolytique et respiratoire aérobique de l'homogénat a été déterminé à l'aide d'un milieu de composition proche de celui indiqué par Reif, Potter et Le Page (1) comme étant celui donnant le maximum

de dégradation glycolytique : Fructose 1.6-diphosphate, 0,03 M (HDP); adénosine triphosphate, 0,0010 M; DPN, 0,00020 M; nicotinamide, 0,04 M; cytochrome C, 0,00002 M; $Cl_2Mg$, 0,033 M; fluorure de potassium, 0,010 M; bicarbonate de potassium, 0,0033 M; phosphate dipotassique pH 7,2, 0,0033 M.

L'incubation est faite dans des fioles de Warburg à 37°, en présence d'air. Chaque fiole de Warburg contient 0,3 ml d'homogénat de foie dans le saccharose 0,25 M. Le volume total est de 3 ml; après 60 mn d'incubation, le milieu est déprotéinisé par 0,5 ml d'acide perchlorique à 10 %. Sur le filtrat nous déterminons l'acide lactique par la méthode de Barker et Summerson ([8]), le phosphore minéral par la méthode de Fisker et Subbarov ([9]).

Les résultats sont rapportés par rapport au poids sec de protéines. En effet, après l'hépatectomie chez le Rat, dès les premières 6 h, on assiste à une infiltration lipidique massive du foie. Nous avons donc préféré rapporter nos résultats par rapport au poids sec délipidé; 2 ml d'homogénat sont donc traités par 4 volumes d'acétone, puis par le mélange chloroforme-méthanol (2 volumes de chloroforme pour 1 volume de méthanol) et enfin nous pesons le résidu sec après dessiccation à l'étuve.

*Résultats.* — Sur le tableau I on peut voir que le tissu resté en place et en voie de régénération utilise l'oxygène sans addition de substrat à une vitesse beaucoup plus considérable que le tissu témoin normal. Par contre, nous n'avons trouvé aucune différence significative en ajoutant le substrat de la glycolyse, la différence entre la respiration endogène et la respiration en présence de substrat étant du même ordre dans les deux cas. Dans le temps la respiration endogène du tissu en régénération se rapproche sensiblement de la respiration endogène témoin pour atteindre un niveau comparable 5 jours après hépatectomie. De même, les phénomènes de déphosphorylation sont moins importants dans le tissu en voie de réparation (tableau II) et la différence entre le phosphore apparu dans le tissu témoin et le tissu régénéré est beaucoup plus faible. Ce phénomène est d'ailleurs confirmé par les mesures de quantité d'acide lactique apparu dans les milieux : celles-ci sont plus faibles dans le tissu en réparation que dans le tissu témoin.

*Discussion et Conclusion.* — Nos résultats semblent montrer que le foie en hypertrophie compensatrice utilise à une vitesse accrue des substrats apparus dans le tissu que ce soit dans les premières heures ou les premiers jours qui suivent l'ablation. Comme l'infiltration lipidique massive ne se fait que 24 h après l'hépatectomie, il faut donc admettre que dans les toutes premières heures le foie est capable d'utiliser des substrats produits peut-être de la protéolyse du tissu, celui-ci étant incapable d'utiliser le glucose. Après 24 h on peut penser qu'il utilise les lipides d'origine extra-hépatique pour ses besoins énergétiques. Le phénomène global se traduit

TABLEAU I.

$QO_2$, microlitres de $O_2$ utilisés par microgramme de protéine et par heure.

| Lots. | Tissu normal. Endo. | Tissu normal. + HDP. | Tissu normal. $\Delta QO_2$. | Tissu en régénération. Endo. | Tissu en régénération. + HDP. | Tissu en régénération. $\Delta QO_2$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_1$ (5 h) | 4,4 ± 0,04 | 13,2 ± 0,7 | 8,8 | 8,55 ± 0,06 | 17,2 ± 0,1 | 8,7 |
| $H_2$ (10 ) | 5 ± 0,03 | 14 ± 0,8 | 9 | 6,44 ± 0,04 | 15,6 ± 0,15 | 9,16 |
| $H_3$ (24 ) | 4,4 ± 0,02 | 13,8 ± 0,9 | 9,4 | 6,70 ± 0,03 | 15,4 ± 0,12 | 8,34 |
| $H_4$ (48 ) | 4,9 ± 0,03 | 13,7 ± 0,7 | 8,8 | 6,30 ± 0,04 | 15,7 ± 0,10 | 9,4 |
| $H_5$ (5 jours) | 5,2 ± 0,02 | 14,0 ± 0,9 | 8,2 | 5,1 ± 0,03 | 14,4 ± 0,09 | 9,3 |

TABLEAU II.

| Lots. | Micromoles de phosphore minéral libérées en 1 h par milligramme de protéines. Tissu normal. Endo. | Tissu normal. + HDP. | Tissu normal. $\Delta\mu$MP. | Tissu en régénération. Endo. | Tissu en régénération. + HDP. | Tissu en régénération. $\Delta\mu$MP. | Micromoles d'acide lactique apparues en 1 h par milligramme de protéines. Tissu normal. Endo. | Tissu normal. + HDP. | Tissu en régénération. Endo. | Tissu en régénération. + HDP. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_1$ (5 h) | 1,8 ± 0,06 | 2,80 ± 0,1 | +1,0 | 1,25 ± 0,03 | 1,54 ± 0,05 | 0,29 | 0,05 | 0,71 ± 0,03 | −0,04 | 0,34 ± 0,03 |
| $H_2$ (10 ) | 1,4 ± 0,04 | 2,30 ± 0,12 | +0,9 | 1,14 ± 0,06 | 1,65 ± 0,07 | 0,51 | 0,07 | 0,74 ± 0,02 | −0,01 | 0,42 ± 0,02 |
| $H_3$ (24 ) | 1,62 ± 0,04 | 2,70 ± 0,14 | +1,08 | 1,4 ± 0,03 | 1,55 ± 0,08 | 0,15 | 0,06 | 0,82 ± 0,03 | −0,02 | 0,32 ± 0,03 |
| $H_4$ (48 ) | 1,80 ± 0,042 | 2,90 ± 0,28 | +1,10 | 1,32 ± 0,04 | 1,84 ± 0,07 | 0,52 | 0,08 | 0,84 ± 0,04 | −0,08 | 0,43 ± 0,02 |
| $H_5$ (5 jours) | 1,78 ± 0,062 | 2,85 ± 0,3 | +1,07 | 1,68 ± 0,07 | 2,10 ± 0,06 | 0,42 | 0,06 | 0,77 ± 0,03 | −0,1 | 0,48 ± 0,03 |

ainsi par une augmentation considérable des oxydations au niveau des mitochondries et d'un ralentissement parallèle de la glycolyse; ce phénomène, témoignant donc d'une augmentation de l'effet Pasteur, pourrait avoir comme origine une demande accrue de cofacteurs pour les oxydations cellulaires et par voie de conséquence une moindre disponibilité pour les processus glycolytiques.

(*) Séance du 24 février 1964.


(1) O. WARBURG, *Metabolism of Tumours*, Emstable, London, 1930.
(2) M. J. JOHNSON, *Science*, 94, 1941, p. 200.
(3) F. LYNEN, *Naturwiss.*, 30, 1942, p. 398.
(4) P. EMMELOT et C. J. BOS, *Biochem. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 38.
(5) R. DERACHE, M. F. VIALA et D. GAILLARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2409.
(6) G. M. HIGGINS et R. M. ANDERSON, *Arch. Path. Lab. Med.*, 12, 1931, p. 186.
(7) A. REIF, W. R. POTTER et G. A. LE PAGE, *Cancer Research*, 13, 1953, p. 807.
(8) S. B. BARKER et W. H. SUMMERSON, *J. Biol. Chem.*, 138, 1941, p. 535.
(9) C. H. FISKE et Y. SUBBAROV, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 375.


*(Institut de Physiologie,*
*84, Grand'Rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.)*

ENDOCRINOLOGIE. — *Isolement dans les urines de femmes enceintes de cinq composés chromogènes au bleu de tétrazolium, absorbant à* 254 mμ, *et fluorescents en milieu sodique.* Note (*) de M. **Jorge R. Pasqualini**, Mlle **Françoise Uhrich** et M. **Max F. Jayle**, présentée par M. Robert Courrier.

Cinq composés ayant les caractéristiques des corticostéroïdes (réaction au bleu de tétrazolium, fluorescence jaune en milieu sodique, absorption à 254 mμ) ont été isolés dans les urines de grossesse à terme. La quantité du composé $G_1$ est de 150-250 μg par 24 h. La quantité des quatre autres composés varient entre 10-100 μg par 24 h. Il n'y a que des traces de ces cinq substances dans les urines de femmes en phase lutéale ou dans des hommes normaux.

Plusieurs corticostéroïdes donnant une réaction positive au bleu de tétrazolium, absorbant à 254 mμ et présentant une fluorescence jaune en milieu sodique à la lumière de Wood, ont été isolés et identifiés dans les urines humaines [(1) à (10)]. Dans ce travail, nous décrirons les propriétés physicochimiques de cinq composés présentant les caractéristiques des stéroïdes $\Delta_4$-3-céto α-cétoliques, qui ont été isolés des urines de femmes enceintes.

Les urines de 24 h de sept femmes présentant des grossesses entre 7 et 9 mois, ainsi que les urines de 24 h de deux femmes en phase lutéale et les urines de deux hommes normaux, ont été recueillies. L'hydrolyse a été réalisée avec 1500 unités Roy de sulfatase (*Helix pomatia*) par millilitre d'urine (11) et avec 1500 unités Fishman de β-glucuronidase (*Helix pomatia*) par millilitre d'urine (12). Les urines ont été extraites quatre fois par 0,5 volume de dichlorométhane. Le dichlorométhane est évaporé à sec et chromatographié dans le système chloroforme/formamide; on sépare dans ce système deux zones : la zone I correspondant à une migration $R_{cortisol}$ entre 0,50 et 0,70, et la zone II correspondant à une migration $R_{cortisol}$ entre 0,73 et 1,10.

*a. Isolement du composé* $G_1$. — La zone I est chromatographiée d'abord dans le système acétate de butyle/formamide/eau (5/1/1, v/v). Dans ce système on trouve une bande absorbant à 254 mμ et présentant un $R_{cortisol} = 0,17$; après élution, l'extrait est rechromatographié dans le système isooctane/butanol tertiaire/eau (10/9/5, v/v), puis dans le système benzène/méthanol/eau (2/1/1, v/v). Dans ce dernier système on trouve une bande avec un $R_{cortisol} = 0,41$, absorbant à 254 mμ, donnant une réaction positive au bleu de tétrazolium et une fluorescence jaune en milieu sodique.

*b. Isolement des composés* $G_2$, $G_3$, $G_4$ *et* $G_5$. — La zone II du chromatogramme chloroforme : formamide est chromatographiée dans les mêmes systèmes que ceux indiqués pour la zone I. Dans le système benzène/méthanol/eau (2/1/1, v/v), on sépare trois bandes absorbant

TABLEAU I

*Migrations chromatographiques des substances $G_1$, $G_2$, $G_3$, $G_4$ et $G_5$ dans huit systèmes différents.*

| Substances. | Systèmes chromatographiques. Chloroforme/formamide. | Acétate éthyle/toluène/méthanol/eau (1-9/5-5) ($R_{cortisol}$). | Isooctane/butanol tertiaire/eau (10/5/9) ($R_{cortisol}$). | Benzène/méthanol/eau (2/1/1) ($R_{cortisol}$). | Acétate butyle/formamide/eau (5/1/1) ($R_{cortisol}$). | Toluène/propanediol ($R_{cortisol}$). | Cyclohexane/dioxane/eau (4/4/1) ($R_{cortisol}$). | Oxyde d'isopropyle/méthanol/eau (2/1/1) ($R_{cortisol}$). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composé $G_1$ | 0,64 | 0,34 | 0,28 | 0,41 | 0,17 | 0,85 | 0,59 | 0,23 |
| » $G_2$ | 0,81 | 1,12 | 0,53 | 1,55 | 0,28 | 5,71 | 0,80 | 0,36 |
| » $G_3$ | 0,97 | 0,50 | 0,55 | 0,60 | 0,28 | 0,91 | 0,75 | 0,38 |
| » $G_4$ | 1,03 | 0,84 | 0,53 | 1,05 | 0,25 | 2,57 | 0,73 | 0,36 |
| » $G_5$ | 1,06 | 4,31 | 1,13 | 3,75 | 0,84 | – | – | – |
| Cortisol (F) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Aldostérone | 2,70 | 1,02 | 0,70 | 1,20 | 0,38 | 2,65 | 1,09 | 0,40 |
| 6β-hydroxy composé S | 0,55 | 0,52 | 0,89 | 0,62 | 0,58 | – | 0,89 | 0,76 |
| 6β-hydroxycortisone | 0,12 | 0,10 | – | 0,07 | 0,25 | – | 0,37 | – |
| 15α-hydroxycortexone (*) | 2,32 | 1,23 | 0,71 | 1,57 | 0,43 | 3,66 | – | 0,56 |
| 15β-hydroxycortexone (*) | 2,45 | 1,54 | 0,74 | 2,06 | 0,52 | 5,30 | – | 0,71 |
| 16α-hydroxycortexone (*) | 2,55 | 1,28 | 1,11 | 1,59 | 0,49 | 2,91 | – | 0,68 |

(*) 15α-hydroxycortexone : pregna 4-ène 15α.21-diol 3.20-dione; 15β-hydroxycortexone : pregna 4-ène 15β.21-diol 3.20-dione; 16α-hydroxycortexone : regna-p 4ène 16α.21-diol 3.20-dione. Le Docteur J. J. Schneider nous a procuré ces composés.

à 254 mμ, donnant une réaction positive au bleu de tétrazolium et une fluorescence jaune en milieu sodique; ces trois bandes contiennent respectivement les composés $G_2$, $G_3$, $G_4$ et $G_5$.

Le tableau I donne les migrations chromatographiques des composés isolés comparativement aux stéroïdes 6β-hydroxy composé S, 6β-hydroxycortexone, aldostérone, cortisol, 15α- et 15β-hydroxycortexone et à la 16α-hydroxycortexone. Le tableau II indique les migrations chromatographiques des composés $G_1$, $G_2$, $G_3$, $G_4$ et $G_5$, comparativement aux 18.21-diacétate d'aldostérone, 6.21-diacétate du 6β-hydroxy composé S, 15.21-diacétate des composés 15α- et 15β-hydroxycortexone et au 16.21-diacétate de la 16α-hydroxycortexone. Le tableau III donne les migrations des produits d'oxydation periodique des composés $G_1$ et $G_3$. Le tableau IV montre les propriétés physicochimiques des composés étudiés ainsi que leurs évaluations quantitatives (microréaction au bleu de tétrazolium) dans les urines de sept femmes enceintes (7-9 mois), de deux hommes normaux et de deux femmes en phase lutéale.

*Discussion.* — Les cinq substances $G_1$, $G_2$, $G_3$, $G_4$ et $G_5$ présentent les propriétés caractéristiques des corticostéroïdes ayant une fonction $\Delta_4$-3-cétonique et une chaîne latérale α-cétolique [réaction positive au bleu de tétrazolium [13], absorption à 254 mμ et fluorescence jaune en milieu sodique]. Le fait que la réaction de Porter et Silber [14] typique

TABLEAU II.

*Migration des acétates des substances* $G_1$, $G_2$, $G_3$, $G_4$ *et* $G_5$ *dans différents systèmes chromatographiques.*

| Acétates. | Ligroïne/ propanediol ($R_{adrénostérone}$) (*). | Isooctane/ propanediol ($R_{adrénostérone}$). | Hexane-benzène (1-1) propanediol ($R_{adrénostérone}$). | Isooctane-toluène/ méthanol-eau (4-1/3-2) ($R_{adrénostérone}$). |
|---|---|---|---|---|
| Acétate du composé $G_1$ | 1 | 0,93 | 1,51 | 1,33 |
| » » $G_2$ | 0,55 | 0,28 | 1,53 | – |
| » » $G_3$ | 1,49 | 1,28 | – | – |
| » » $G_4$ | 0,78 | 0,55 | – | – |
| » » $G_5$ | – | – | – | 1,50 |
| Diacétate aldostérone | 0,50 | 0,33 | 1,20 | 0,71 |
| Adrénostérone (*) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Diacétate 6β-hydroxy composé S | – | – | 0,48 | – |
| » 15α-hydroxycortexone | 3,25 | 1 | 1,40 | – |
| » 15β-hydroxycortexone | – | 1,06 | 1,22 | – |
| » 16α-hydroxycortexone | 3,80 | 2,10 | 1,15 | – |

(*) Adrénostérone : androsta 4-ène 3.11.17-trione.

TABLEAU III.

*Migration chromatographique des produits d'oxydation periodique des composés* $G_1$ *et* $G_3$.

| | Ligroïne/ propanediol ($R_{adrénostérone}$). | Isooctane/ propanediol ($R_{adrénostérone}$). | Hexane-benzène (1-1)/ propanediol ($R_{adrénostérone}$). | Isooctane-toluène/ méthanol-eau (4-1/3-2) ($R_{adrénostérone}$). |
|---|---|---|---|---|
| Composé $G_1$ oxyde | 0,47 | 0,29 | 0,95 | 0,75 |
| Composé $G_3$ oxyde | 0,70 | 0,50 | – | – |
| Adrénostérone | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Lactone 20 → 18 de l'acide 11β-hydroxy 3-one 18-oxo $\Delta_4$-étiocholénique | 0,15 | 0,20 | 0,75 | 0,68 |

des stéroïdes ayant une chaîne latérale 17α.21-dihydroxy 20-cétonique soit négative dans les cinq composés isolés, suggère l'absence de la fonction 17α-hydroxy.

Les produits d'oxydation des substances $G_1$ et $G_3$ sont nettement moins polaires que les substances d'origine et cela pourrait s'expliquer par la formation d'une lactone entre la fonction carboxyle et un hydroxyle.

Il est intéressant de signaler que le composé $G_1$ est excrété principalement dans les urines de grossesses à terme; il n'y a qu'une quantité très faible de ce composé dans l'urine de femmes en phase lutéale et des

TABLEAU IV.

*Propriétés physicochimiques et évaluation quantitative des composés* $G_1$, $G_2$, $G_3$, $G_4$ *et* $G_5$.

| Composés. | Réaction au bleu de tétrazolium. | Absorption à 254 mμ. | Fluorescence jaune en milieu sodique. | Réaction de Porter et Silber. | Évaluation quantitative (μg par 24 h d'urine) (microbleu tétrazolium). 7 femmes enceintes (grossesse 7-9 mois). | 2 hommes normaux. | 2 femmes en phase lutéale. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $G_1$......... | Positive | Positive | Positive | Négative | 150-250 | Traces | 5-15 |
| $G_2$......... | » | » | » | » | 80-100 | 0 | 0 |
| $G_3$......... | » | » | » | » | 15- 30 | 0 | 0 |
| $G_4$......... | » | » | » | » | 25- 40 | 0 | 0 |
| $G_5$......... | » | » | » | » | 10- 15 | 0 | 0 |

traces chez l'homme normal. Par contre, les composés $G_2$, $G_3$, $G_4$ et $G_5$ sont excrétés exclusivement dans l'urine des femmes enceintes, ce qui peut faire supposer que ces composés seraient d'origine placentaire ; une action corticostéroïdogénétique par le placenta a été déjà démontrée par plusieurs auteurs [(16), (17), (18)].

(*) Séance du 24 février 1964.


(1) J. J. SCHNEIDER, *J. Biol. Chem.*, 183, 1950, p. 365.
(2) H. L. MASON et R. G. SPRAGUE, *J. Biol. Chem.*, 175, 1948, p. 451.
(3) J. C. TOUCHSTONE, H. BULASCHENKO, E. M. RICHARDSON et F. C. DOHAN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 52, 1954, p. 284.
(4) J. C. TOUCHSTONE, H. BULASCHENKO et F. C. DOHAN, *J. Clin. Endocrin. Metab.*, 15, 1955, p. 760.
(5) D. F. JOHNSON, E. HEFTMANN et A. L. HAYDEN, *Acta Endocrin.*, 23, 1956, p. 341.
(6) J. A. LUETSCHER (Jr), R. NEHER et A. WETTSTEIN, *Experientia*, 10, 1954, p. 456.
(7) S. BURSTEIN, R. I. DORFMAN et E. M. NADEL, *Arch. Biochem.*, 53, 1954, p. 307.
(8) A. G. FRANTZ, F. H. KATZ et J. W. JAILER, *J. Clin. Endocrin. Metab.*, 21, 1961, p. 1290.
(9) J. W. REYNOLDS et R. A. ULSTROM, *Biochim. Biophys. Acta*, 57, 1962, p. 606.
(10) J. R. PASQUALINI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3258.
(11) A. B. ROY, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 41.
(12) W. H. FISHMAN, B. SPRINGER et R. BRUNETTI, *J. Biol. Chem.*, 173, 1948, p. 449.
(13) W. J. MADER et R. R. BUCK, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 666.
(14) C. C. PORTER et R. H. SILBER, *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 201.
(15) J. K. NORYMBERSKI et C. F. WOODS, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3426.
(16) E. DICZFALUSY et P. TROEN, *Vitamins and Hormones*, 19, 1961, p. 230.
(17) P. TROEN, *J. Clin. Endocrin. Metab.*, 21, 1961, p. 1511.
(18) E. ENDRÖCZI, G. TELEGDY et J. MARTIN, *Acta physiol. Acad. Sc. (Hung.)*, 14, 1958, p. 311.


(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'action métabolique de la cortisone.* Note de (*) MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

La cortisone administrée au Lapin à la dose de 1 mg par kilogramme et par jour inhibe fortement pendant 48 h la combustion des glucides ainsi que la transformation des glucides alimentaires en lipides.

Quelques auteurs ayant étudié l'action de la cortisone sur les échanges respiratoires ont déjà observé que cette hormone produit une diminution nette du quotient respiratoire [1], et nous confirmons ce fait chez le Lapin alimenté recevant par jour 1 mg de cortisone par kilogramme. L'adrénaline en très faible quantité produit le même effet, mais le mécanisme en est fort différent. En effet, l'adrénaline déprime fortement l'ingestion alimentaire et la diminution du quotient respiratoire signifie alors que l'animal est obligé de faire davantage appel à ses graisses de réserve. Au contraire, la cortisone stimule l'appétit et malgré l'apport augmenté de glucides, il y a chute du quotient respiratoire. Tout se passe donc comme si la cortisone pouvait avoir une influence sur le choix du combustible utilisé par l'organisme et sur la transformation en lipides de l'excès des glucides alimentaires. C'est pour appuyer cette conception que les expériences rapportées ici ont été entreprises.

Le problème consiste à déterminer avec précision la nature et les quantités de combustibles brûlés par un animal normalement nourri, puis d'établir les changements de ces combustibles lorsqu'il reçoit des injections quotidiennes de 1 mg de cortisone (Roussel) par kilogramme, et enfin de comparer ces résultats avec les combustibles que l'alimentation apporte en même temps.

Les lapins de race Zoo de l'un ou de l'autre sexe d'un poids voisin de 4 kg sont nourris avec de l'avoine, de la luzerne et du chou. Nous avons mesuré la quantité de ces aliments que consomme journellement l'animal et nous avons cherché à évaluer les quantités de glucides, de lipides et de protides qu'ils apportent. Pour l'avoine et la luzerne il est facile de constituer un lot important et homogène et de déterminer les teneurs en eau, en cendres, en azote, en glucides facilement hydrolysables, en acides gras totaux et en substances insaponifiables. Les mêmes analyses sont effectuées sur le chou, mais la teneur en eau y est très variable avec l'état de fraîcheur et la variété, de sorte que nous avons dû la déterminer journellement sur une fraction aussi identique que possible à celle offerte à l'animal.

Pour connaître le coefficient d'utilisation digestive nous avons de plus pendant des périodes de 10 à 20 jours consécutifs déterminé journellement

le poids sec et les taux d'azote et de cendres des fécès. Nous avons enfin cherché à savoir si les divers composés que nous avons dosés dans les aliments, et plus spécialement les composés azotés, les sucres facilement hydrolysables et les acides gras, représentaient la totalité de la fraction assimilée de la nourriture. A cette fin nous avons effectué, et ceci pendant une quinzaine de jours consécutifs, des déterminations journalières de la chaleur de combustion tant des aliments que des fécès. Dans certains cas nous avons eu une concordance remarquable entre les données chimiques et calorimétriques; dans d'autres, au contraire, l'expérience confirme que des processus du gros intestin libèrent des quantités de glucides non négligeables à partir des celluloses. Nous avons ainsi trouvé dans les fécès un taux important et étonnamment constant de glucides réducteurs après hydrolyse acide (30 % du poids sec). Une partie de ces sucres peut être utilisée par l'animal, car nous avons trouvé parfois que la quantité de glucides brûlés dépassait celle des glucides facilement hydrolysables apportés par l'alimentation du jour.

Pour connaître avec précision la quantité et la qualité des composés brûlés par l'animal, nous avons effectué la mesure continue des échanges respiratoires pendant toute la durée de l'expérience, avec deux brèves interruptions par jour : l'une vers midi quand l'animal reçoit sa ration journalière et éventuellement l'injection de cortisone, l'autre vers 6 h du soir. Les mesures sont faites en circuit fermé dans une pièce dont la température est maintenue à 19°. Nous connaissons donc sans extrapolation l'oxygène consommé et l'acide carbonique produit chaque jour. Nous avons suivi l'excrétion azotée, ce qui nous permet de calculer le quotient respiratoire corrigé de 24 h et partant les quantités de sucres et de graisses brûlées chaque jour.

Nous avons de cette manière étudié l'action de la cortisone dans dix expériences et avons dans toutes observé les mêmes processus, mais avec des amplitudes plus ou moins grandes. Dès la première injection de cortisone, le quotient respiratoire s'abaisse et reste fortement déprimé pendant 48 h; il y a donc un changement des métabolites brûlés. Nous ne pouvons donner ici que les valeurs moyennes des glucides assimilés et brûlés journellement dans la période témoin et pendant les deux premiers jours d'administration de cortisone. Dans la période témoin les animaux brûlent en moyenne 50 g de glucides par jour, quantité que la nourriture leur apporte s'ils mangent suffisamment pour couvrir à peu près leurs dépenses énergétiques. Sous l'influence de la cortisone, l'appétit est stimulé et l'apport de glucides augmente en moyenne de près de 15 %; mais la combustion des glucides tombe pendant les deux premiers jours d'administration de cortisone en moyenne de 9,3 g par jour; donc pendant ces deux jours, bien que l'apport en soit augmenté, l'organisme se trouve, par suite de la diminution de combustion des glucides, en présence d'un excès de près de 20 g de glucides.

Pour maîtriser un afflux de glucides l'organisme dispose de deux moyens principaux : la mise en réserve sous forme de glycogène et sa transformation en lipides qu'il peut stocker en quantités presque illimitées. Nous avons vu précédemment qu'il utilise en plein le premier procédé ([2]) et nous trouvons maintenant que le second beaucoup plus puissant, mis en jeu dès le cours de l'absorption digestive ([3]) et qui se traduit par une augmentation du quotient respiratoire, est aboli ou considérablement réduit par la cortisone. Ainsi la cortisone prive l'organisme de deux moyens puissants dont il dispose pour se débarrasser d'un excès de glucides : combustion et lipogenèse et par surcroît stimulant l'appétit, elle augmente l'apport. Ce sont là les raisons de l'installation du diabète dit stéroïde.

*En conclusion*, nous voyons que dans les premières 48 h de son action la cortisone modifie profondément l'activité métabolique de l'organisme du Lapin. Les modifications de la circulation des glucides et lipides que nous avons signalées ([2]) sont la conséquence de cette action. En effet, la diminution de la combustion des glucides et de leur transformation en lipides est à l'origine de la montée de la glycémie au moment de la résorption intestinale et rend parfaitement compte de l'accumulation du glycogène dans le foie et le muscle. D'autre part, la cortisone ne modifie pas la production énergétique de l'animal de sorte que la diminution de la combustion des glucides est compensée par une augmentation importante de la combustion des lipides et c'est celle-ci qui doit être la cause de la chute du taux des acides gras estérifiés du sang qui dure 48 h comme les effets métaboliques décrits ici.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) J. A. Russel, *Amer. J. Physiol.*, 128, 1940, p. 552.

([2]) C. N. H. Long, B. Katzin et E. G. Fry, *Endocr.*, 26, 1940, p. 309; Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2412.

([3]) Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 407.

(*Institut de Biologie physico-chimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Démonstration de l'homogamétie femelle par croisement de deux femelles génétiques, chez les Oniscoïdes* Porcellio dilatatus *et* Helleria brevicornis. Note (*) de MM. **Pierre Juchault** et **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Albert Vandel.

Le croisement de 4 néo-mâles, obtenus par masculinisation de jeunes femelles de *Porcellio dilatatus*, avec 15 ♀ d'ascendance amphogène a donné naissance à 207 pulli, tous femelles. Un néo-♀ d'*Helleria brevicornis*, croisé avec 2 ♀, a donné naissance à 32 pulli tous femelles. Les femelles masculinisées étaient donc homogamétiques. Il est tout à fait probable que l'homogamétie est la constitution normale des femelles de ces deux espèces.

Les travaux de Mme Charniaux-Cotton chez l'Amphipode *Orchestia gammarella* (1) et de Katakura chez l'Isopode *Armadillidium vulgare* (2) ont montré la possibilité d'obtenir expérimentalement chez les Crustacés des mâles physiologiques à partir de femelles normales. Nous avons également obtenu (3) une telle inversion sexuelle chez deux Oniscoïdes : *Porcellio dilatatus* (série Ligienne) et *Helleria brevicornis* (série Tylienne). Ces mâles physiologiques nous ont ainsi permis d'effectuer des croisements à partir de 2 ♀ génétiques.

*Résultats expérimentaux chez* Porcellio dilatatus. — En février 1962, nous avons effectué des implantations de glandes androgènes chez des jeunes femelles de 3,5 à 5 mm de long; 8 ♀ masculinisées provenant de cette série expérimentale ont été conservées en élevage et accouplées avec 75 ♀ vierges de janvier à juillet 1963, c'est-à-dire après 12 à 18 mois d'implantation. Chaque accouplement a été contrôlé. Le *néo*-♂ 1 a été accouplé avec 21 ♀ ; 15 ont présenté des mues parturiales, mais les pontes ont avorté. Sacrifié et examiné en coupes sériées, ce néo-♂ offrait un seul utricule testiculaire contenant quelques spermatozoïdes. Le *néo*-♂ 2 a été accouplé avec 11 ♀ ; 7 ont présenté des mues parturiales, mais les pontes ont avorté. Le *néo*-♂ 3 a été accouplé avec 4 ♀ ; 2 ont présenté des mues parturiales, mais les pontes ont avorté. Le *néo*-♂ 4 a été accouplé avec 10 ♀ ; 8 ont présenté des mues parturiales, mais les pontes ont avorté. Les néo-♂♂ 2, 3 et 4, sacrifiés et examinés en coupes sériées, ne présentaient aucune différenciation d'utricule testiculaire. Le *néo*-♂ 5 a été accouplé avec 6 ♀ ; 5 ont présenté des mues parturiales. La gravidité s'est poursuivie normalement jusqu'à la naissance des pulli. Cependant, chez 1 ♀ les pulli sont morts peu après leur naissance. Le *néo*-♂ 6 a été accouplé avec 3 ♀ ; 2 ont présenté des mues parturiales. Il y a eu avortement de la ponte de la première femelle, fécondée par le néo-♂ après 14 mois d'implantation de ce dernier. Par contre, la deuxième femelle, fécondée après 17 mois d'implantation du néo-♂, a donné des pulli. Le *néo*-♂ 7 a été accouplé avec 11 ♀ ; 9 ont présenté des mues

parturiales. Dans tous les cas, la gravidité s'est poursuivie normalement jusqu'à la naissance des pulli. Le *néo-*♂ 8 a été accouplé avec 8 ♀ ; 7 ont présenté des mues parturiales, les pontes ont avorté chez 6 ♀. Une seule, fécondée par le néo-♂, 18 mois après son implantation, a donné naissance à des pulli.

Le nombre de pulli obtenus à chaque portée varie de 2 à 40; le plus souvent il est compris entre 10 et 15. La descendance totale des 4 néo-♂ fertiles comporte 207 pulli : *ils sont tous femelles.* Les mères de ces pulli proviennent de descendance amphogènes : 12 ♂, 12 ♀ ; 3 ♂, 3 ♀ ; 10 ♂, 12 ♀ ; 6 ♂, 11 ♀. Les cas de monogénie absolue sont d'ailleurs très rares chez *Porcellio dilatatus.*

*Résultats expérimentaux chez* Helleria brevicornis. — Nous avons effectué en mars 1962 des implantations de glandes androgènes chez des jeunes femelles d'*Helleria* après leur deuxième ou troisième mue; 5 individus masculinisés provenant de cette série expérimentale ont été conservés en élevage. L'accouplement n'ayant pas encore pu être observé chez cette espèce, chacun des néo-♂♂ a été élevé avec 4 à 6 ♀ vierges, durant les mois de janvier à juillet 1963; 2 ♀ seulement, fécondées par le même néo-♂, ont donné naissance à 16 pulli chacune : *ils sont tous femelles.* Des portées témoins nous ont donné, par contre, des descendances toutes amphogènes : 20 ♀, 19 ♂; 24 ♀, 16 ♂; 21 ♀, 14 ♂.

Ces résultats nous permettent de conclure à l'homogamétie des femelles ainsi transformées en mâles physiologiques. Il est tout à fait probable qu'il s'agit de la constitution hétérochromosomique normale chez les femelles de *Porcellio dilatatus* et d'*Helleria brevicornis*, étant donné la nature amphogène des populations étudiées.

Nous aboutissons donc à la même conclusion que Katakura chez *Armadillidium vulgare,* alors que les études de Staiger et Bocquet sur *Jæra marina* [4], de Tinturier-Hamelin sur *Idotea balthica* [5] et de Charniaux Cotton sur *Orchestia gammarella* [6] avaient mis en évidence une hétérogamétie femelle.

(*) Séance du 24 février 1964.

[1] *Comptes rendus,* 239, 1954, p. 780.
[2] *Annot. Zool. Japon,* 33, 1960, p. 241-244; 34, 1961, p. 197-199.
[3] *Comptes rendus,* 258, 1964, p. 2197.
[4] *Experientia,* 10, 1954, p. 64-66.
[5] *Comptes rendus,* 248, 1959, p. 2660.
[6] *Bull. Soc. Zool. Fr.,* 87, 1962, p. 338-366.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences de Poitiers.*)

BIOPHYSIQUE. — *Dichroïsme circulaire de l'acide ribonucléique de transfert en solution aqueuse et alcoolique.* Note (*) de MM. **Wilfried F. H. M. Mommaerts, Jerzy Brahms, Jacques-Henry Weil** et **Jean-Pierre Ebel**, présentée par M. Léon Velluz.

La poursuite de nos études précédentes sur le dichroïsme circulaire (D. C.) des homopolyribonucléotides ([1]), et du DNA ([2]), nous ont conduits à étudier l'acide ribonucléique. Nos observations ont été effectuées sur le RNA soluble (s-RNA) de levure. Ce composé, ainsi que les autres RNA, peuvent être considérés comme des polynucléotides à un seul brin, n'ayant pas une composition en bases A-U et G-C entièrement complémentaire comme dans le cas du DNA. Cependant, il a été suggéré qu'ils forment en majeure partie une double hélice [([3]), ([4])] résultant probablement d'un repliement de la même chaîne.

Le s-RNA a été préparé à partir de la levure de boulangerie par action du phénol sur les cellules intactes (Monier et coll.) ([5]) suivie d'une chromatographie sur DEAE-cellulose. Les mesures du D. C. du s-RNA, étudié dans la région spectrale de 340 à 230 mμ, ont montré la présence d'une seule bande dichroïque de signe positif, dont le maximum est situé à 265 mμ (*fig.* 1, courbe 1). L'allure générale de cette courbe ressemble à celle des homopolyribonucléotides ([1]) qui présentent des bandes positives ayant un maximum situé entre 260 et 280 mμ selon la nature de l'homopolymère. Cependant, la force rotatoire de la bande positive du s-RNA, qui est seulement d'environ $14.10^{-40}$ unités C. G.S., est inférieure à celles du poly A à pH neutre ($35.10^{-40}$ C. G. S.), du poly A à pH acide ($61.10^{-40}$ C. G. S.) et du poly U à 1°C ($31.10^{-40}$) C. G. S. ([1]). On observe l'absence quasi totale de la bande négative.

L'accroissement de la température cause une diminution progressive de l'intensité de la bande dichroïque du s-RNA (*fig.* 1, courbes 2, 3 et 4), qui rappelle la « courbe de fusion » résultant du changement d'absorption (hypochromicité). Ces changements sont réversibles. Nos expériences sont en accord avec la notion générale selon laquelle la décroissance de l'intensité de la bande dichroïque, ainsi que l'annulation du pouvoir rotatoire et de l'hypochromicité ([6]) indiquent une destruction de la conformation hélicoïdale de ces macromolécules.

Nos essais de détection d'un changement de conformation accompagnant la fixation des acides aminés sur le s-RNA n'ont pas donné de résultats significatifs, probablement en raison du faible degré de substitution du s-RNA dans ces expériences.

De même que dans notre travail sur le DNA, nous avons étudié les effets de l'éthanol comme solvant. Cependant les sels alcalins du s-RNA ne sont pas suffisamment solubles dans des solutions hydroalcooliques

contenant plus de 40 % d'éthanol. Pour cette raison nous avons utilisé un sel d'ammonium quaternaire du s-RNA (le sel de triméthylhexadécyl-ammonium préparé selon une méthode décrite précédemment) soluble même dans l'éthanol absolu ([7]). Nous n'avons pas observé de variations significatives d'intensité des courbes du D. C. du s-RNA dans les solutions aqueuses contenant de 0-40 % d'éthanol pour le sel de sodium ou de

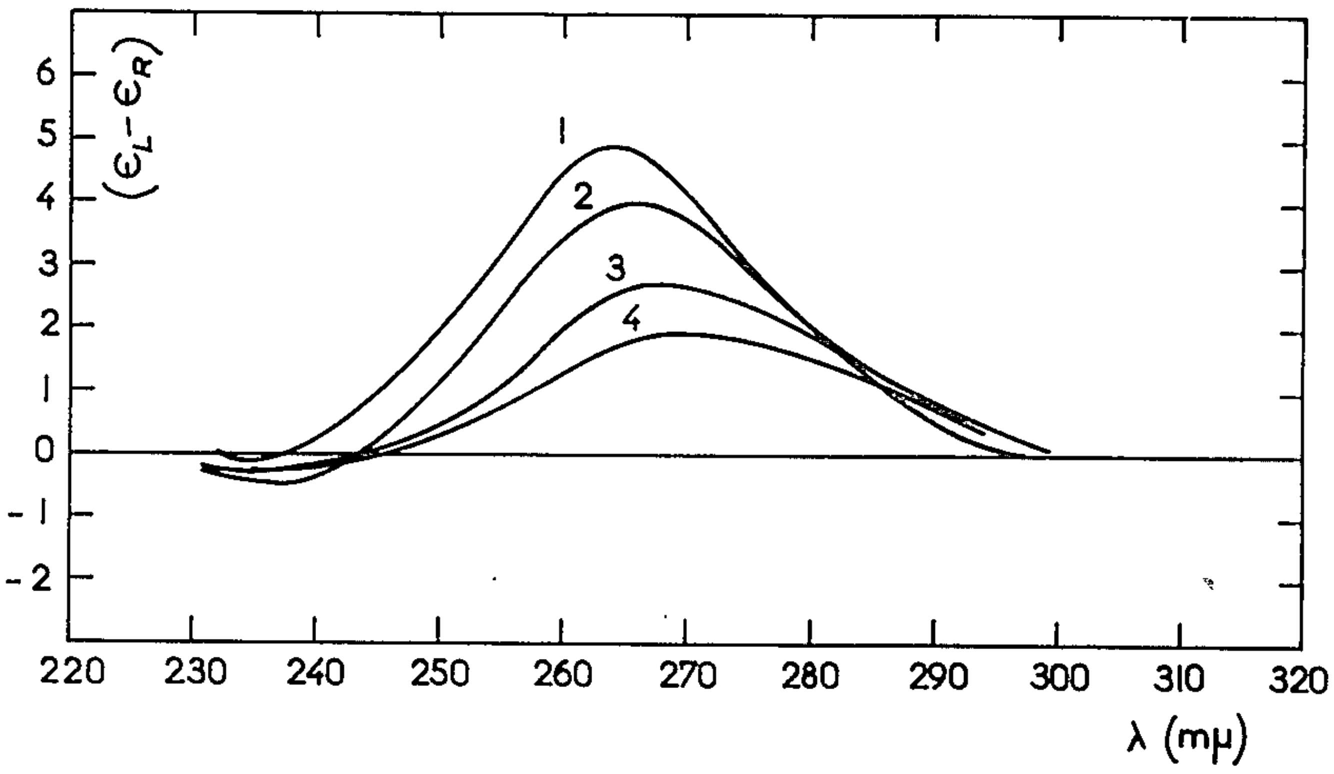



Fig. 1. — Dichroïsme circulaire du s-RNA (sel de sodium) en solution dans 0,15 M NaCl, 0,001 M versène, 0,01 M tris-HCl (tri-hydroxyméthylaminométhane) pH 7,4. Étude de l'influence de la température : 1, à 22°C; 2, à 45°C; 3, à 70°C; 4, à 80°C.

20-40 % d'éthanol pour le sel d'ammonium quaternaire. Pour les solutions plus concentrées en alcool, on observe une diminution progressive de l'intensité de la bande dichroïque à 265 mμ du s-RNA (*fig.* 2) qui est parallèle à la variation de l'hypochromicité. Nous proposons d'attribuer cette décroissance progressive d'intensité de la bande dichroïque, aussi

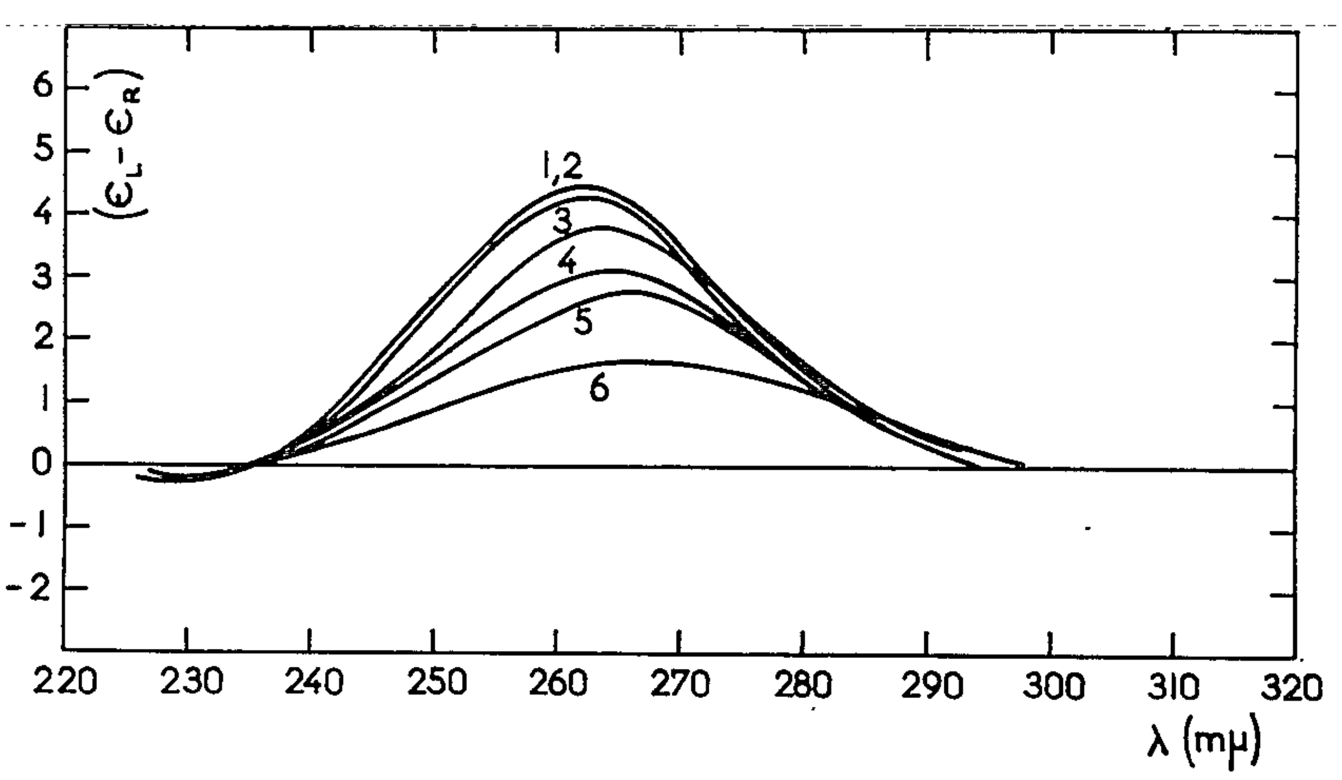



Fig. 2. — Dichroïsme circulaire du s-RNA (sel d'ammonium quaternaire) en solution hydroalcoolique à température ambiante (22°C). Étude de l'influence du pourcentage d'éthanol : 1, 19 %; 2, 38 %; 3, 57 %; 4, 67 %; 5, 76 %; 6, 95 % d'éthanol.

bien en fonction de la température que de la concentration en alcool, à un « phénomène de fusion ». Dans le cas du s-RNA la perte de la structure secondaire est caractérisée par une diminution parallèle du dichroïsme et de l'hypochromicité.

Cette diminution progressive et régulière de la bande dichroïque du s-RNA est différente de celle que nous avons constatée avec le DNA où nous avons détecté l'apparition d'une conformation intermédiaire. Ces différences structurales se reflètent dans le spectre d'absorption dichroïque du s-RNA caractérisé par la présence d'une bande positive centrée à 265 mμ et la valeur de la force rotatoire de $14.10^{-40}$ unité C. G. S. Dans le s-RNA la complémentarité stricte des bases A-U et G-C n'existe pas, donc l'appariement des bases ne peut pas présenter une régularité comparable à celle observée dans le DNA. En outre, les plateaux de bases appariés du s-RNA ne forment probablement pas un arrangement perpendiculaire par rapport à l'axe de l'hélice, mais sont inclinés sur cet axe selon les données de la diffraction des rayons X ([8]). Dans le processus de fusion une rupture progressive des liaisons entre les bases a lieu, conduisant à une perte de la structure secondaire, sans qu'un état intermédiaire ne se forme. En effet, on peut supposer que le s-RNA présente à l'état naturel une géométrie de l'hélice comparable à celle de la forme intermédiaire du DNA. La valeur relativement faible de la force rotatoire du s-RNA par rapport aux homopolynucléotides s'explique par le même mécanisme d'annulation du pouvoir rotatoire que celui que nous avons proposé pour le DNA ([2]); cependant le fait que sa valeur est supérieure à celle du DNA natif résulte d'une dissymétrie de structure plus accentuée.

(*) Séance du 17 février 1964.

([1]) J. Brahms, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3298.

([2]) J. Brahms, W. F. H. M. Mommaerts et Ch. Sadron, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2203.

([3]) V. Luzzati, J. Witz et S. N. Timasheff, *Acides ribonucléiques et polyphosphates* (*Colloque internat. du C. N. R. S.*, Strasbourg 1961. Edit. C. N. R. S., Paris, 1962, p. 123.

([4]) J. R. Fresco et D. B. Strauss, *Amer. Scientist.*, 50, 1962, p. 158.

([5]) R. Monier, M. L. Stephenson et P. Zamecnik, *Bioch. Bioph. Acta*, 43, 1960, p. 1.

([6]) P. Doty, H. Boedtker, J. R. Fresco, R. Haselkorn et M. Litt, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 482.

([7]) J. H. Weil et J. P. Ebel, *Bioch. Bioph. Acta*, 55, 1962, p. 836.

([8]) M. Spencer, W. Fuller, M. H. F. Wilkins et G. L. Brown, *Nature*, 194, 1962, p. 1014.

(*The University of California, Los Angeles, U. S. A.*
et *Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg*
et *Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

BIOCHIMIE. — *Effets de l'hydroxylamine sur les biosynthèses d'*Escherichia coli. Note (*) de Mme **Simone Béguin** et M. **Adam Kepes** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Sous l'effet de $10^{-4}$ M d'hydroxylamine, *Escherichia coli* croît sept fois plus lentement et synthétise des protéines d'une composition anormale en acides aminés ainsi qu'en différentes activités enzymatiques. Les acides nucléiques sont moins touchés dans leur taux de synthèse et leur composition en bases; mais l'incorporation des bases puriques et pyrimidiques exogènes est très inhibée et suit des variations parallèles au taux de croissance.

Nous avons montré, dans une Note précédente (2), l'effet inhibiteur de faibles concentrations d'hydroxylamine ($10^{-4}$ M) sur la croissance d'*Escherichia coli*, ainsi que la levée de cette inhibition, partielle par addition d'arginine, presque totale par l'addition simultanée d'arginine et de sérine.

Nous avons recherché quels sont les processus de biosynthèse qui sont inhibés, dans l'hypothèse où l'effet global serait la conséquence d'une inhibition primaire unique.

*Synthèse d'enzymes.* — La synthèse constitutive de la β-galactosidase chez la souche d'*Escherichia coli* ML 308 dans les conditions d'inhibition par l'hydroxylamine seule ou par l'hydroxylamine en présence d'arginine, ou d'arginine et de sérine est représentée sur la figure .

Elle montre l'activité de la β-galactosidase en fonction de la densité optique de la culture. On voit que l'activité de l'enzyme, dans les cultures contenant de l'hydroxylamine seule ou en présence d'arginine (courbes A et B), reste constante en dépit de l'accroissement de masse bactérienne. L'addition d'arginine et de sérine (courbe C) qui, pourtant, rétablit le taux de croissance à une valeur à peu près normale, laisse la synthèse de l'enzyme réduite à 25 % du témoin (courbe T) pendant plus d'un doublement.

L'hydroxylamine inhibe de la même manière la synthèse de la thiogalactoside-transacétylase qui est coordonnée avec la synthèse de la β-galactosidase.

Sur la souche C4F, la synthèse constitutive de la phosphatase alcaline est inhibée de la même façon.

La synthèse de la β-galactosidase *induite* chez *Escherichia coli* 3000 est, elle aussi totalement inhibée par l'hydroxylamine, seule ou en présence d'arginine.

*Synthèse des protéines.* — Le taux d'incorporation du glucose $^{14}$C dans les protéines (la fraction insoluble, à chaud, dans l'acide trichloracétique) est de 15 à 18 % de celui du témoin. Afin de savoir si ces protéines synthé-

tisées en présence de l'inhibiteur étaient qualitativement normales nous en avons établi la composition centésimale en acides aminés (après hydrolyse à l'acide chlorhydrique et chromatographie bidimensionnelle dans le butanol acétique, puis dans le phénol). Le tableau I montre les résultats de deux expériences faites avec des microbes cultivés en présence d'hydroxylamine et d'arginine. Les nombres indiqués montrent le changement de la teneur en certains acides aminés dans les protéines formées en présence d'inhibiteur par rapport au témoin.

*Teneur des protéines en acides aminés $^{14}C$ à partir de glucose $^{14}C$ uniformément marqué.*

| | Témoin. | Addition d'hydroxylamine $10^{-4}$ M en présence d'arginine $10^{-3}$ M. |
|---|---|---|
| Sérine | 1 | 1,24; 1,22 |
| Glycine | 1 | 1,30; 1,30 |
| Phénylalanine | 1 | 1,33; 1,65 (*) |
| Lysine | 1 | 1,48 |
| Proline | 1 | 0,80; 0,45 |
| Acide Aspartique | 1 | 1,32; 0,73 |

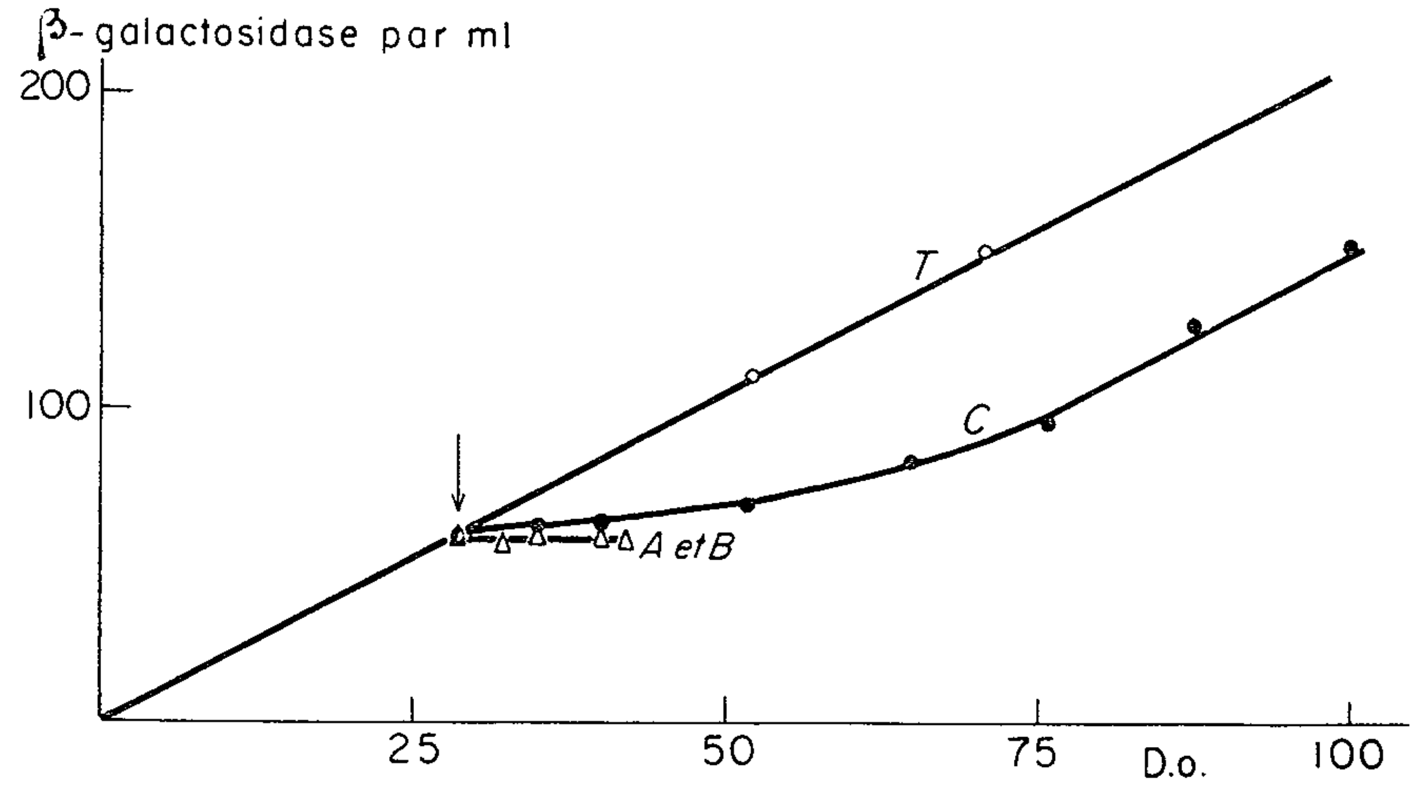
Les autres acides aminés présentent des écarts inférieurs à ± 20 %.

(*) Dans cette expérience, la tache découpée de phénylalanine était probablement contaminée par l'acide aminé voisin (leucine ou isoleucine).

L'incorporation relative a été calculée par la formule suivante :

$$\frac{\dfrac{^{14}C \text{ de l'acide aminé de la culture inhibée}}{^{14}C \text{ total dans 16 ou 14 taches d'acides aminés de cette culture inhibée}}}{\dfrac{^{14}C \text{ de l'acide aminé du témoin}}{^{14}C \text{ dans 16 ou 14 taches d'acides aminés du témoin}}}.$$

On constate que les protéines synthétisées en présence d'hydroxylamine (et d'arginine) possèdent davantage de sérine, glycine, phénylalanine, lysine et moins de proline. Pour l'acide aspartique, les deux expériences donnent des résultats contradictoires.




Taux différentiel de synthèse de la β-galactosidase.

La flèche indique l'addition de : $NH^2OH$ $10^{-4}$ M = A (Δ — Δ); $NH^2OH$ $10^{-4}$ M + arginine $10^{-3}$ M = B (Δ — Δ); $NH^2OH$ $10^{-4}$ M + arginine $10^{-3}$ M + sérine $10^{-3}$M = C (●—●). Témoin : T (o—o).

Nous avons montré dans la Note précédente (2) la difficulté d'expliquer l'action inhibitrice de l'hydroxylamine par sa réaction avec les acides aminés activés, ou avec le pyridoxal, ou bien par sa compétition avec l'ion $NH^4$. Il est difficile d'admettre d'autre part que le changement de composition des protéines et l'arrêt de la synthèse de certaines d'entre elles soient dus au blocage d'une seule voie métabolique. Il semblait plus plausible de chercher le lieu d'action de l'hydroxylamine au niveau même des processus d'assemblage des macromolécules.

*Synthèse des acides nucléiques.* — La vitesse d'incorporation du glucose $^{14}C$ (utilisé comme seule source de carbone) dans les fractions solubles dans l'acide trichloracétique chaud est moins réduite par l'hydroxylamine que la vitesse d'incorporation dans les protéines. Elle varie, selon les expériences entre 40 et 70 % du témoin. La composition en bases puriques et pyrimidiques du RNA stable ne montre pas de modification majeure.

Cependant l'incorporation des bases puriques et pyrimidiques ajoutées au milieu est considérablement réduite.

Le tableau suivant indique les valeurs moyennes de deux expériences.

*Incorporation de purines et pyrimidines dans les fractions insolubles dans l'acide trichloracétique dans différentes conditions d'inhibition.*

| | Témoin. | $NH^2OH$. | $NH^2OH$ + arginine. | $NH^2OH$ + arginine + sérine. |
|---|---|---|---|---|
| Taux de croissance relatif | 1,00 | 0,15 | 0,45 | 0,85 |
| Uracile | 1,00 | 0,059 | 0,111 | 0,737 |
| Acide orotique | 1,00 | 0,76 | 1,005 | 1,18 |
| Adenine | 1,00 | 0,28 | 0,80 | 0,905 |
| Guanine | 1,00 | 0,196 | 0,85 | 0,76 |

La radioactivité incorporée pendant l'accroissement correspondant à une unité de densité optique a été divisée par celle incorporée par la culture témoin pendant le même accroissement de densité optique.

On voit que l'hydroxylamine inhibe l'incorporation des bases puriques et pyrimidiques exogènes. L'arginine permet de rétablir l'incorporation des bases puriques. L'addition simultanée d'arginine et de sérine rétablit l'incorporation de l'uracile.

Ces inhibitions sont bien plus prononcées encore si on les exprime en termes de vitesse d'incorporation au lieu de taux différentiel. Mais les bases puriques et pyrimidiques ne sont pas des métabolites intermédiaires quand les nucléotides dérivent du glucose. L'incorporation des nucléotides dans le RNA en proportions normales, l'incorporation également normale de l'acide orotique contrastant avec l'inhibition de l'incorporation des bases exogènes montre que la réaction inhibée se situe sur une voie latérale qui convertit les bases exogènes en nucléotides. Malgré le paral-

lélisme entre l'inhibition de cette étape et celle de la croissance, il est difficile de concevoir une relation de cause à effet entre les deux phénomènes.

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide du Jane Coffin Childs Memorial Fund for Medical Research, des National Institutes of Health, de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique et du Commissariat à l'Énergie Atomique.

([2]) S. Béguin et A. Kepes, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2427.

(*Service de Biochimie cellulaire de l'Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Application de la méthode de microdiffusion à l'étude de l'ammoniémie lors du métabolisme* in vitro *de l'acide δ-amino-lévulinique.* Note (*) de MM. **Christian Baron** et **Edmond Beranger**, présentée par M. René Fabre.

Nous décrivons dans ce travail une méthode de dosage par microdiffusion adaptée à la mesure de l'ammoniémie. Nous l'utilisons pour étudier la cinétique de formation d'ammoniac par les enzymes du sang humain à partir d'acide δ-aminolévulinique. Cette méthode élimine toute distillation, fait appel à des réactifs stables et autorise un travail de routine rapide et précis.

Chez un sujet normal, l'ammoniémie à jeun du sang veineux circulant est pratiquement nulle ([1]). La ponction du sang s'effectuera donc dans ces conditions physiologiques. Au cours de la conservation se constitue, par dégradation des bases azotées ([2]), une ammoniémie secondaire dont le taux est de 1 mg pour 100 ml de sang après 24 h à + 2° sous atmosphère normale. Cette valeur est rapidement atteinte à 37° lorsqu'on agite le sang; par contre, la congélation et le stockage à — 25° réduisent notablement la vitesse d'apparition de l'ammoniac (*cf.* courbes 1).

Soumis à l'action du sang humain à pH 7,36, à la température de 37°, à la pression atmosphérique, l'acide δ-aminolévulinique conduit en plusieurs étapes au noyau porphyrinique. La réaction stœchiométrique globale correspond à 4 moles d'ammoniac libérées pour un noyau tétrapyrrolique formé. D'autre part, l'acide δ-aminolévulinique peut, mais à un moindre degré, participer à des phénomènes de transamination. Dans l'étude de la biosynthèse *in vitro* des porphyrines et de son mécanisme [objet de la thèse de Médecine de l'un de nous (E. B.), Lyon, 1960] il apparaît dès lors intéressant d'analyser les courbes de formation d'ammoniac libre en fonction du temps.

La méthode expérimentale de dosage est une adaptation de la méthode (HCl-acide borique) standard de Conway ([3]). Les différentes modifications qui lui ont été apportées constituent l'essentiel de ce travail.

La prise d'échantillon (sang ou solution test de sulfate d'ammonium) déposée dans le compartiment extérieur de l'unité de Conway est de 0,25 ml. Pour libérer $NH_3$ de la prise d'essai nous additionnons celle-ci de 1 ml d'une solution de carbonate de potassium à 90 % de saturation.

L'absorbant du compartiment intérieur est une solution d'acide borique à 0,2 %, contenant l'indicateur coloré (rouge de méthyle + vert de bromocrésol), 1,5 ml sont mesurés avec précision à l'aide d'une seringue du type Krogh-Keys ([4]).

L'agitation de l'unité, d'une durée de 20 mn, est assurée par une table oscillante (fréquence d'agitation : 96 par minute). L'équilibre de diffusion correspondant à une absorption de 99,5 % de l'ammoniac présent est

ainsi atteint. L'ammoniaque est alors titré directement avec une solution de HCl (N/100) de conservation aisée.

Nous utilisons pour ce titrage une microseringue construite au laboratoire : une tige calibrée de 2 mm de diamètre solidaire d'une vis micrométrique plonge dans une solution intermédiaire d'huile de paraffine neutre. Le micromètre est au 1/100, 1 division = 0,3 μl de HCl, soit $51 \cdot 10^{-3}$ μg d'ammoniaque.

L'estimation du point d'équivalence au cours de la neutralisation, en milieu tamponné, est délicate. Deux méthodes ont été essayées. D'une façon générale nous postulons deux conditions nécessaires pour obtenir des résultats précis et reproductibles.

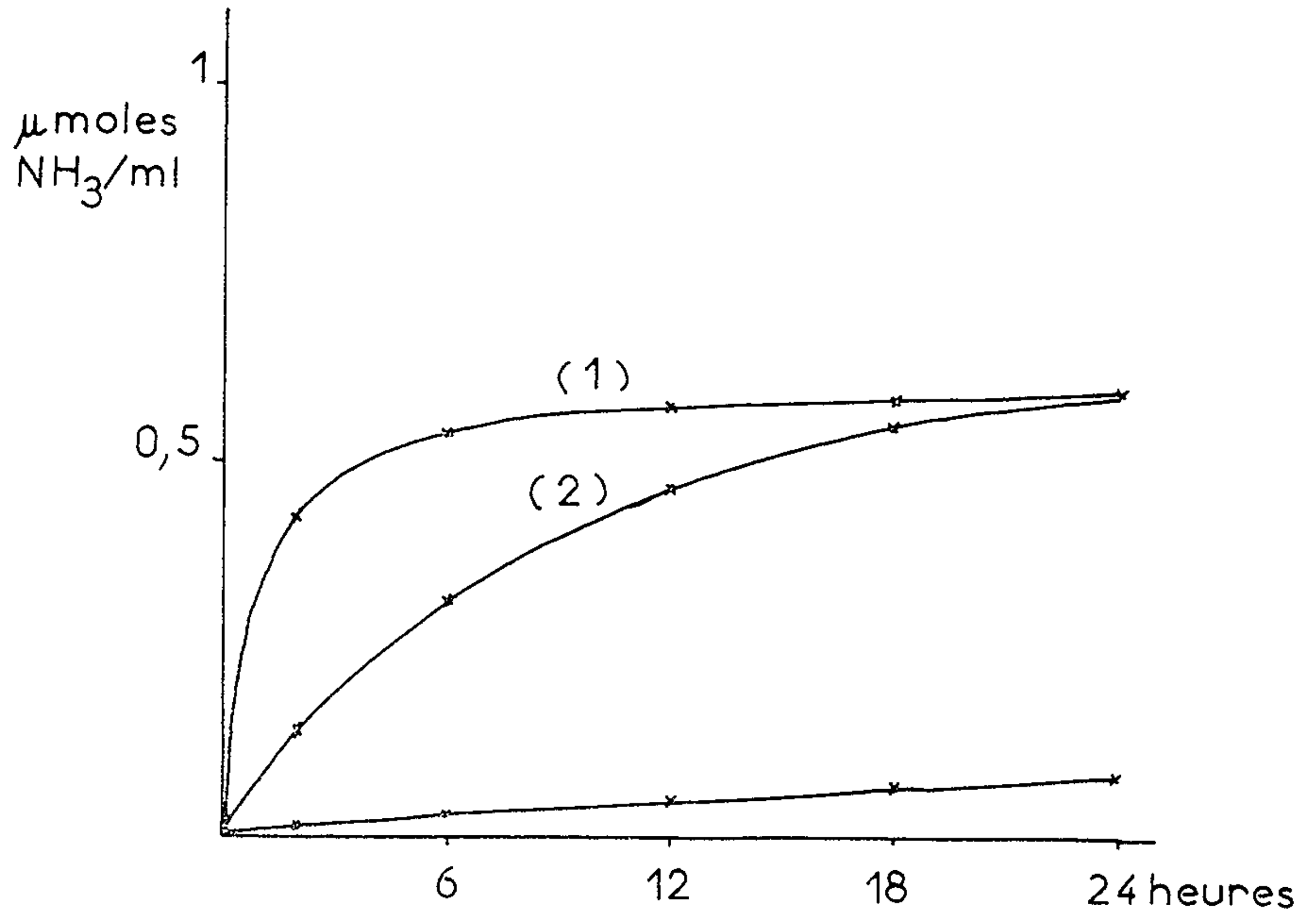



Fig. 1. — Ammoniémie secondaire :
1, sang à 37°; 2, sang conservé à + 2°; 3, sang congelé et conservé à — 25°.

1° Le capillaire d'arrivée de HCl, immergé, doit affleurer le ménisque du réactif à titrer.

2° L'agitation doit être très efficace.

*a. Méthode colorimétrique.* — Quand la diffusion est achevée, 1 ml du réactif borique de l'unité est transféré dans un tube en pyrex et dosé avec HCl sous agitation magnétique (800 t/mn). La coloration témoin de fin de virage est obtenue avec un tube analogue contenant le réactif borique à pH 5,5.

Sur une série de 50 dosages d'une solution de titre connu de sulfate d'ammonium, nous avons étudié la répartition statistique des résultats. Les paramètres de la distribution se rapprochent de ceux d'une courbe normale de Gauss (écart type : 0,10; coefficient d'asymétrie : 0,000846; coefficient d'acuité : 3,03). L'écart-type correspond à une variabilité de 2 % pour les 5 μg d'ammoniac titrés dans les essais. Le choix du point de fin de virage influe sur cette variabilité.

*b. Méthode pH métrique.* — Le pH du réactif borique de l'unité après microdiffusion est ramené au pH du réactif borique de départ avec HCl N/100.

Avec le matériel utilisé au laboratoire nous n'avons pas pu mettre en évidence une différence statistiquement significative entre cette méthode et la précédente.

Sa commodité d'utilisation dans un travail de routine nous a conduits à opter pour le dosage colorimétrique.

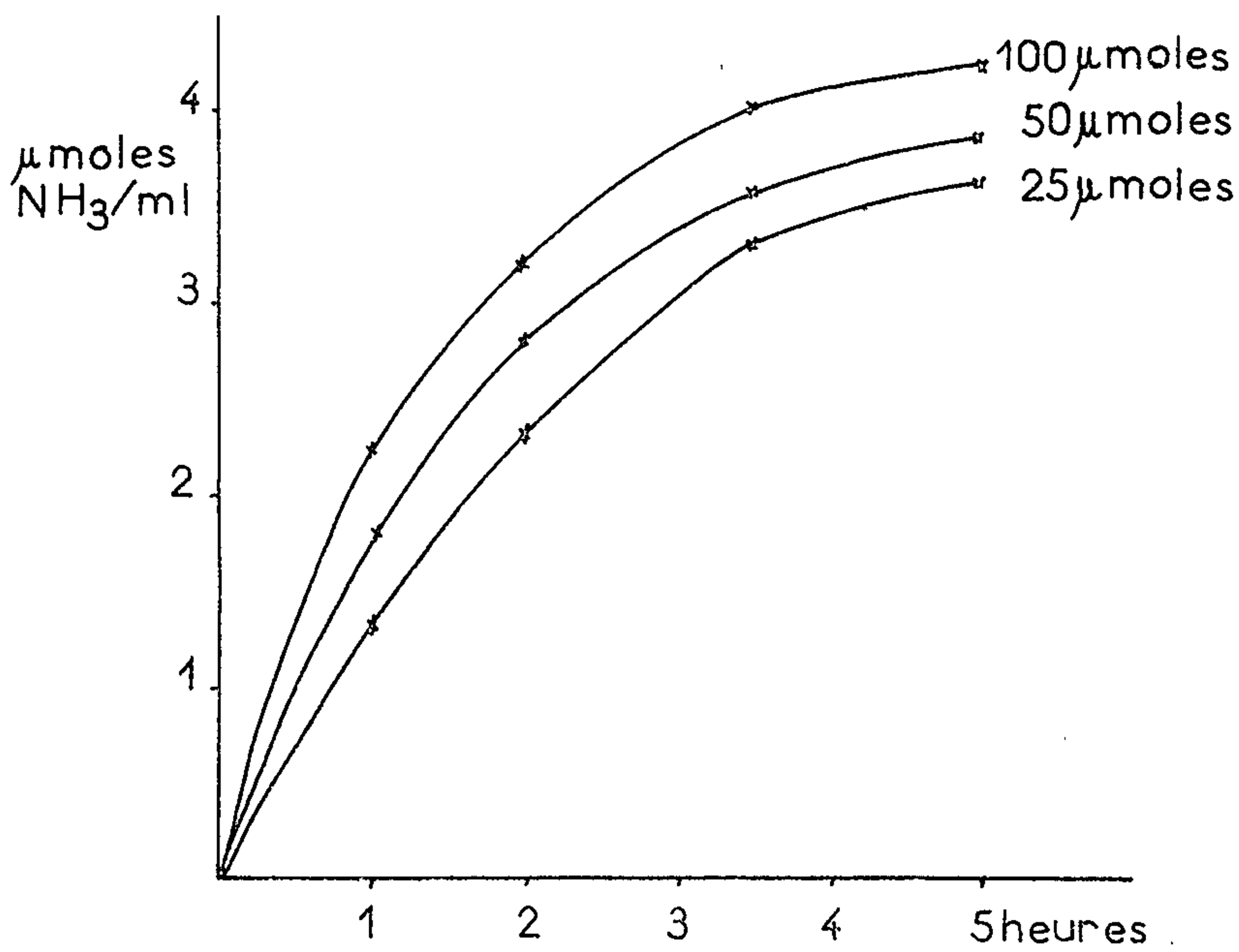



Fig. 2. — Sang normal hémolysé incubé à 37° en atmosphère normale (3 ml par fiole). Les différentes quantités de substrat utilisées sont indiquées sur les courbes.

Il est à noter que le choix des quantités et des concentrations des différents réactifs a été fait après étude de l'action de leurs variations sur la vitesse de diffusion ou sur la précision du dosage.

Pour étudier la cinétique de formation d'ammoniac au cours de l'utilisation *in vitro* de l'acide δ-aminolévulinique, l'action est conduite, sous agitation, dans les fioles, sans manomètres d'un respiromètre de Warburg. Le sang recueilli stérilement à jeun par ponction veineuse et sur anticoagulant est utilisé tel quel ou après hémolyse. Le substrat mis en solution 0,5 M, neutralisé, est additionné à l'aide d'une microseringue. Des prélèvements sont effectués à intervalles définis et l'ammoniac dosé.

Nous avons effectué les différentes corrections selon [3] et nous obtenons ainsi deux séries de courbes ; la première relative à l'ammoniémie secondaire, la seconde à l'ammoniémie après incubation avec l'acide δ-aminolévulinique.

Il est remarquable que, pour les trois concentrations étudiées, l'ammoniémie cesse d'augmenter notablement à partir d'une durée de réaction

de 3 h, bien qu'à ce moment 20 μmoles de substrat seulement aient été utilisées.

Nous nous proposons d'étudier en détails cette dernière série de courbes, ainsi que l'action d'activateurs ou d'inhibiteurs sur le métabolisme de l'acide δ-aminolévulinique dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) WHITE, PHEAR, SUMMERSKILL et SHERLOCK, *J. Clin. Invest.*, 34, 1954, p. 2.

(2) CONWAY et COOKE, *Biochem. J.*, 33, 1939, p. 457.

(3) CONWAY, *Microdiffusion Analysis and volumetric Error*, 1957, Crosby Lockwood and Son Ltd., London.

(4) KROGH et KEYS, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2436.

*(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Dijon.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet de la concentration en substrat sur la cinétique d'action de la désoxyribonucléase neutre pancréatique* (1). Note (*) de MM. **Jean-Yves Le Talaer, Jean-Bernard Le Pecq, Bernard Festy** et **Claude Paoletti**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude de la cinétique de la dégradation du DNA par la DNase I pancréatique a été effectuée à concentration variable de substrat par deux méthodes différentes (viscosimétrique et spectrophotométrique).

Il a été démontré que cette cinétique obéit à la loi de Henri-Michaelis. La constante de Michaelis apparente rapportée à « l'unité de substrat », indépendante de la technique utilisée est trouvée égale à $9{,}5.10^{-4}$M à 25 °C dans les conditions expérimentales précisées. Ces résultats montrent que l'affinité de l'enzyme pour le substrat ne varie pas notablement au cours de l'hydrolyse.

L'étude cinétique de la dégradation d'un acide désoxyribonucléique (DNA) par la désoxyribonucléase pancréatique de Kunitz (DNase) a été abordée [(2), (3), (4)] à une époque où l'on manquait d'informations sur la qualité du substrat et le mode d'action de l'enzyme. L'interprétation des résultats a conduit à des conclusions contradictoires; certains auteurs (2) observent même dans un domaine de concentration relativement faible, une diminution de la vitesse d'hydrolyse avec l'augmentation de la concentration du substrat. Nous avons donc repris cette étude en utilisant deux techniques de principes différents mises en œuvre simultanément dans des conditions expérimentales identiques. Le principe de la première consiste à mesurer la chute de la viscosité du substrat au cours de l'hydrolyse; ce phénomène est précoce et permet d'apprécier l'action initiale de l'enzyme. Le principe de la seconde repose sur la libération d'oligonucléotides acidosolubles qui est tardive et correspond à une phase déjà avancée de la réaction.

La DNase cristallisée est fournie par Worthington; le DNA est préparé à partir de thymus de veau par la méthode de Kay et coll (5) ($E_P$ 6 600; poids moléculaire : $6{,}2.10^6$ [mesuré par diffusion de la lumière avec un appareil type C. R. M. Strasbourg conçu par Wippler et Scheisbling (6)]. Les solutions sont purifiées par centrifugation 5 h à 30 000 g à l'aide d'une centrifugeuse Servall; viscosité intrinsèque : 4 500 unites C. G. S.; protéines : 0,3 % [dosées par la méthode de Lowry et coll. (7)].

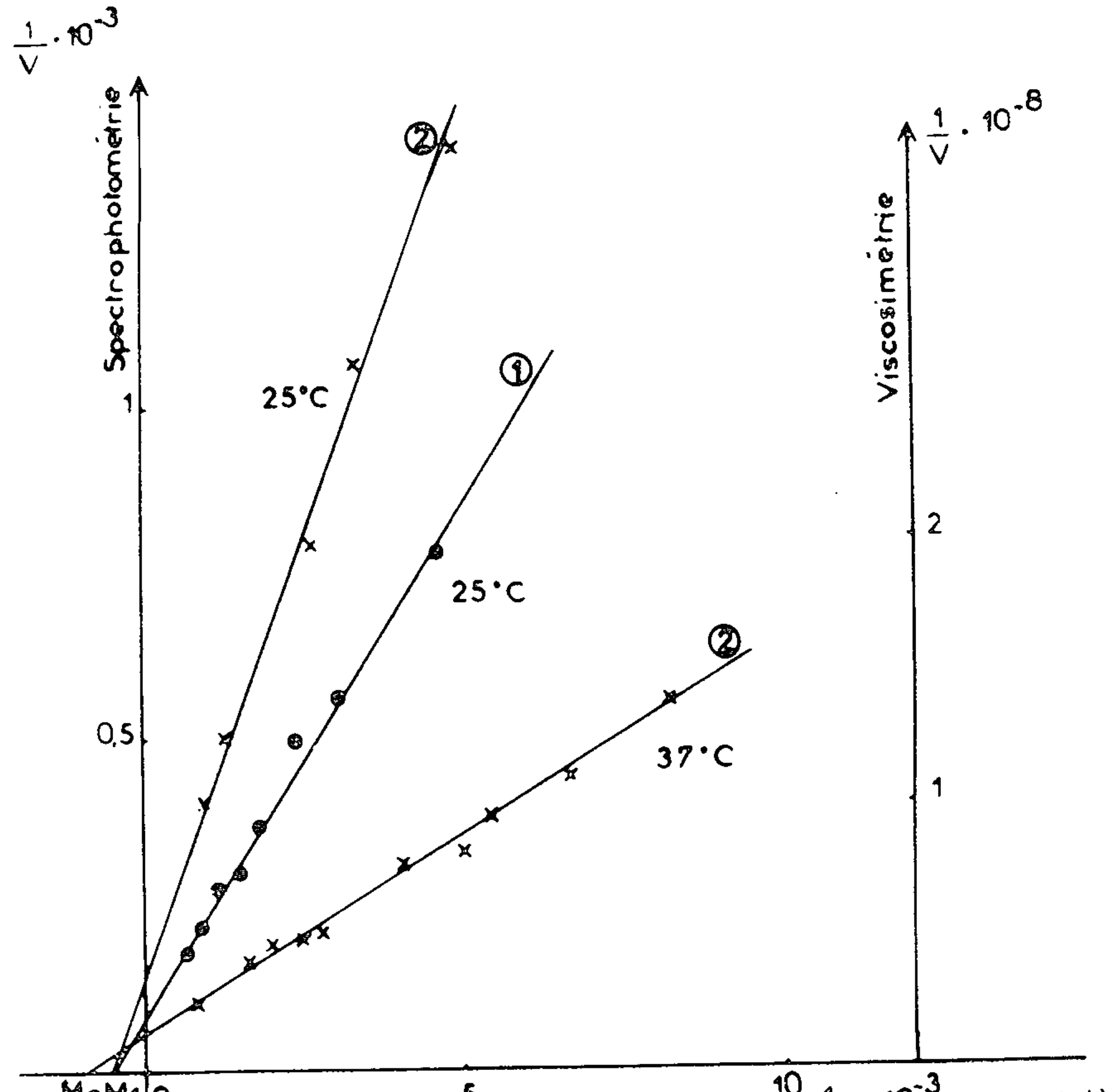
Les mesures viscosimétriques sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre du type Couette modifié par Le Comte du Nouy (8); le gradient de vitesse est constant ($15\ s^{-1}$). Le calcul (9) permet, à partir du modèle d'Applequist (10), de relier la chute de viscosité au nombre de liaisons internucléotidiques hydrolysées par unité de temps, qui seul définit vraiment la vitesse enzymatique. Ce calcul fait intervenir pour chaque concentration C du substrat, son poids moléculaire M, sa viscosité intrin-

sèque ($\eta$), le coefficient d'Huggins A, et permet d'exprimer V comme

$$V = \frac{K}{2A\,|\eta|^2\,C + |\eta|}\,\frac{1}{\sqrt{M}},$$

où K est la pente à l'origine de la courbe représentative de la variation de la viscosité spécifique en fonction du temps. V est proportionnel au nombre de liaisons internucléotidiques hydrolysées par unité de temps (les unités sont exprimées dans le système C. G. S.).

Le dosage des oligonucléotides acidosolubles libérés après action DNasique à 25 ou à 37°C est effectué après addition de $HClO_4$ alcoolique 2,5 M (concentration finale : 0,8 M) soit par spectrophotométrie à 260 mμ, soit par dosage du désoxyribose. L'unité de vitesse est exprimée comme la quantité de DNA-P (micromoles) libérée par minute dans ces conditions expérimentales.




Représentation typique selon Lineweaver et Burk de l'hydrolyse de DNA de thymus de veau par la DNase de Kunitz.

La concentration en enzyme est 0,09 μg/ml, C est exprimée en grammes par millilitre et varie de $0{,}125.10^{-3}$ à $1.10^{-3}$ dans un tampon tris-HCl, pH 7,5, 0,066 M; $MgSO_4$, 0,025 M.

1. Mesures par la méthode viscosimétrique.
2. Mesures par la méthode spectrophotométrique.

La relation entre le poids moléculaire des oligonucléotides et la solubilité en milieu acide n'étant pas connue, il n'est pas possible de conduire, dans ce cas, un calcul analogue au précédent. Cependant, le strict parallélisme des résultats fournis par cette méthode spectrophotométrique avec ceux fournis par la viscosimétrie (*fig.* 1) suggère que la vitesse d'apparition de produits acidosolubles est aussi proportionnelle au nombre de liaisons hydrolysées par unité de temps.

Les résultats sont exprimés selon la représentation de Lineweaver et Burk (*fig.* 1). Dans le domaine de concentration exploré, la fonction $1/v = f(1/c)$ est linéaire et un excès de substrat n'entraîne donc pas l'inhibition de l'activité enzymatique. Si M est le point d'intersection de la droite obtenue avec l'axe des abscisses, OM représente $-1/K_M$. La valeur du $K_M$ apparent correspond sensiblement à une concentration de 1 mg/ml de DNA à 37°C et à 2 mg/ml à 25°C. La moitié de la vitesse maximale est donc obtenue pour une concentration de DNA de 1 mg/ml (à 37°C); la vitesse de la réaction enzymatique est ainsi, dans la plupart des méthodes de dosage des activités DNasiques où c est généralement inférieur à 500 μg/ml, très éloignée de la vitesse maximale.

Par ailleurs, les valeurs du $K_M$ apparent obtenues par les deux méthodes à une même température (25°C) ne sont pas différentes, ce qui laisse supposer que l'affinité de l'enzyme pour le substrat au début et à la période subterminale de la réaction n'est pas notablement différente.

La théorie de Henri-Michaelis ne s'applique en toute rigueur que dans le cas d'une réaction monomoléculaire mettant en jeu une molécule d'enzyme et une molécule de substrat. Dans le cas du système DNA-DNase, cette théorie n'est donc pas directement applicable puisque une molécule de DNA peut réagir avec un très grand nombre de molécules d'enzyme. Toutefois, si l'on associe à chaque liaison hydrolysable un site moléculaire et si l'on considère que ces sites sont indépendants les uns des autres, chacun d'eux peut être assimilé à la molécule de substrat considérée dans la théorie classique. Dans ces conditions, $1/K_M$ mesure l'affinité de l'enzyme pour ce site (unité de substrat). Son poids moléculaire moyen a été évalué à 2100 [11]; la valeur de $K_M$ apparent rapportée à cette unité est, dans ces conditions, de $9{,}5 \cdot 10^{-4}$ M à 25°C, ordre de grandeur des constantes de Michaelis de nombreuses enzymes, notamment de diverses phosphatases.

Les problèmes soulevés par ces résultats, de même que les principaux facteurs physicochimiques susceptibles d'intervenir sur la cinétique de la réaction enzymatique, font l'objet d'un travail en cours.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) Travail réalisé avec l'aide du Fonds National de la Recherche Scientifique-Premier Ministre, Comité Cancer-Leucémie (contrat n° 61-FR-060).

(2) M. Kunitz, *J. Gen. Physiol.*, 33, 1960, p. 363.

([3]) L. F. Cavalieri et B. Hatch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1110.

([4]) J. Grégoire et J. Grégoire, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 291.

([5]) E. R. M. Kay, N. S. Simmons et A. L. Dounce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1724.

([6]) C. Wippler et G. Scheibling, *J. Chem. Phys.*, 51, 1954, p. 201.

([7]) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Parrand et R. S. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 263.

([8]) M. Loiseleur, in *Techniques de Laboratoires*, Masson, Paris, 1954, p. 99.

([9]) J. B. Le Pecq et D. Bourgoin, *Biochim. Biophys. Acta*, 80, 1964, p. 173.

([10]) J. Applequist, *Arch. Bioch. Biophys.*, 95, 1961, p. 42.

([11]) J. B. Le Pecq, J.-Y. Le Talaer, B. Festy et R. Truhaut, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3918.

(*Unité de Biochimie et Enzymologie,*
*Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)

VIROLOGIE. — *Un mutant du poliovirus insensible aux effets de la deutération* (¹). Note (*) de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'eau lourde modifie les effets de la température sur le déroulement des phases primaire et secondaire du cycle du poliovirus. La deutération est sans action sur un mutant guanidine-résistant du même virus.

La deutération modifie le développement du poliovirus. L'importance de son action dépend de la température d'une part, de la constitution génétique du virus, d'autre part. Les températures infra-optimales augmentent la durée de la phase primaire; l'eau lourde renforce leur action. Les mutations qui augmentent la thermorésistance du développement viral accroissent aussi l'effet, sur la phase primaire, de l'eau lourde et d'une température infra-optimale donnée. A l'inverse, les mutations qui diminuent la thermorésistance du développement viral diminuent cet effet. Les températures supra-optimales n'empêchent pas le déroulement de la phase primaire mais perturbent uniquement l'évolution de la phase secondaire. Ainsi, pour une souche de poliovirus I, de *rt* 38°,5, la durée de la phase latente à 36° — normalement 2 h 30 à 3 h — est augmentée d'environ 2 h par l'eau lourde à 50 %. Pour cette même souche, le rendement à 40° est voisin de 0,1 % du maximum en milieu normal et de 6 % en présence d'eau lourde à 50 % (²). L'eau lourde diminue donc la température apparente.

Or, l'inhibition du développement de la souche originale par la guanidine est diminuée par l'eau lourde et *vice versa* l'inhibition par l'eau lourde est diminuée par la guanidine (³). Il était donc intéressant de connaître les conséquences de la deutération sur les besoins en guanidine d'un mutant guanidine-exigeant (⁴). Pour ce mutant, l'eau lourde à 50 % ne modifie pas le rendement en virions à 36° en présence de guanidine à concentration optimale ($10^{-3}$ M), mais le diminue aux concentrations infra-optimales (5 à $1.10^{-4}$ M). L'importance de la diminution varie cependant d'une expérience à l'autre et nous reviendrons ultérieurement sur ce point. Aujourd'hui, c'est un autre phénomène qui retiendra notre attention.

Il est apparu, en effet, que la cinétique du développement à 36° du mutant guanidine-exigeant du poliovirus I n'est pas modifiée par l'eau lourde : pas de retard du développement, par suite insensibilité à l'eau lourde de la phase primaire. Cette propriété n'est pas liée à l'exigence : un mutant résistant à la guanidine $10^{-3}$ M se comporte à 36° comme le mutant exigeant. Que se passe-t-il aux températures non optimales ? A 33 et à 38,°7, températures respectivement infra-optimale et supra-optimale, la cinétique du développement du mutant résistant est la même en milieu

normal ou en présence d'eau lourde à 50 %. Ainsi, la souche résistante à la guanidine est insensible à l'eau lourde aussi bien aux températures infra-optimales, qu'optimales et supra-optimales. Cette insensibilité aux effets de la deutération est double : font défaut et l'effet sur la phase primaire — augmentation de la durée constatée aussi dans le cas du mutant guanidine-exigeant — et l'effet sur la phase secondaire — diminution de l'inhibition due aux températures supra-optimales. La sensibilité à la température est, rappelons-le, déterminée par la constitution génétique du virus. L'existence d'une corrélation entre psychrosensibilité de la phase primaire et thermosensibilité de la phase secondaire avait imposé l'idée que l'action de la température, durant l'une et l'autre phase, s'exerçait sur une structure unique déterminée par un même gène [(2), (3)]. Le défaut de sensibilité à l'eau lourde et de la phase primaire et de la phase secondaire du mutant guanidine-résistant vient à l'appui de cette hypothèse.

Bien entendu, on doit se demander s'il existe un lien entre la résistance à la guanidine et l'insensibilité à la deutération. La sélection des mutants résistants de poliovirus a lieu en présence de guanidine, ainsi d'ailleurs que la préparation des stocks de virus destinés aux expériences. Des mutations autres que celles qui confèrent la résistance à la guanidine pourraient se produire après l'acquisition de la résistance. Il n'est pas exclu que ces mutations secondaires, pour le moment hypothétiques, soient responsables de l'insensibilité à la deutération. De nombreux mutants résistants à la guanidine ainsi que d'autres types de mutants devront être étudiés avant qu'il soit possible de discuter utilement d'une corrélation.

L'ensemble des données génétiques et physiologiques relatives au développement du poliovirus a conduit à la conclusion que la température et l'eau lourde doivent modifier l'équilibre d'une réaction correspondant à la transition entre deux états d'une macromolécule virale, équilibre dans lequel des liaisons hydrogène spécifiques joueraient un rôle important. Durant la phase primaire, cet équilibre serait déplacé dans un sens défavorable par les températures infra-optimales dont l'action est renforcée par l'eau lourde; il n'est pas perturbé par les températures supra-optimales. Durant la phase secondaire, l'équilibre serait déplacé dans un sens défavorable par les températures supra-optimales dont l'action est diminuée par l'eau lourde; il n'est pas perturbé par les températures infra-optimales [(2), (3)]. On aurait pu penser qu'il s'agissait là de propriétés générales du poliovirus. On voit ici que la deutération est sans effet sur le mutant guanidine-résistant. Qu'il y ait ou non corrélation entre résistance à la guanidine et insensibilité à l'eau lourde, il n'en reste pas moins que l'action de l'eau lourde fait défaut chez certains mutants. Si l'eau lourde agit bien, comme nous le pensons, sur une macromolécule virale, la mutation en jeu ne saurait manifestement empêcher la substi-

tution des protons par des deutérons. La conclusion s'impose alors que l'effet de la deutération sur le déroulement des phases primaire et secondaire du cycle viral dépend, tout comme les effets de l'urée, de la guanidine ou de la température, d'une structure spécifique à la merci d'une mutation.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 469-504.

(3) A. Lwoff, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 159-174.

(4) A. Lwoff, M. Lwoff et A. Koch, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4068.

*(Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur.)*

IMMUNOLOGIE. — *Formation d'isoanticorps chez le Canard.* Note (*) de Mme **Marie Kaminski** et Mlle **Bernadette Ligouzat**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Divers procédés d'immunisation ont permis d'obtenir chez le Canard des immunsérums précipitant avec des sérums normaux d'autres canards. Nous avons pu dénombrer jusqu'à trois systèmes précipitants.

Il a été démontré pour quelques Mammifères que les protéines sériques ne sont pas uniformes du point de vue antigénique d'un individu à l'autre au sein d'une même espèce. Nous avons recherché cette propriété, appelée allotypie par Oudin ([1]), chez les Oiseaux. Les animaux utilisés étaient des canards de race soit Pékin soit Khaki.

Trois procédés d'immunisation ont été employés :

1. *Immunisation avec une suspension d'érythrocytes à* 10 % *dans du plasma.* — Chaque semaine, pendant plusieurs mois, les canards ont reçu une injection de 2 ml de cette suspension par voie intraveineuse.

Tous les immunsérums, concentrés en anticorps par la précipitation avec le $(NH_4)_2SO_4$ à 33 % de saturation, réagissent en présence de sérums normaux. Cependant leur comparaison à l'aide de « ring-tests » montre qu'ils ne donnent pas des réactions positives avec tous les sérums-antigènes (*voir* tableau).

Nous avons employé également la double diffusion selon la technique d'Ouchterlony. Le milieu gélifié est constitué par de l' « agarose » à 1 % dans le tempon véronal à pH 8, en présence de $Cl_2Cd$ à 0,05 % ([2]). Dans certains cas trois lignes de précipitation ont été observées.

Comme certains sérums utilisés pour l'immunisation provenaient de femelles, il a été vérifié qu'aucune de ces lignes de précipitation n'était due à l'ovalbumine présente dans les sérums des femelles en période de ponte.

Par la suite les sérums utilisés pour l'immunisation étaient exclusivement des sérums de canards mâles.

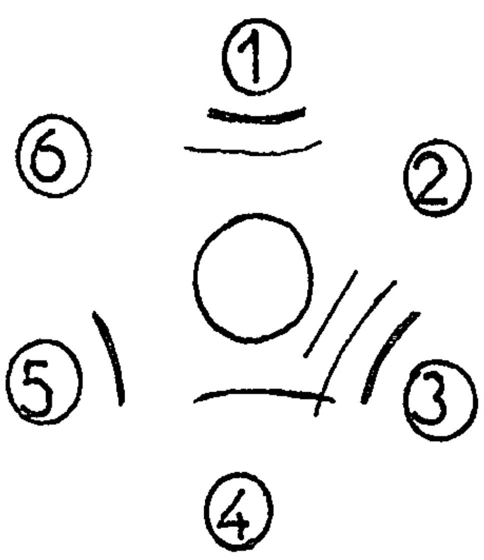
2. Utilisant la technique de Dubiski ([3]), nous avons immunisé des canards avec une suspension de *Proteus Vulgaris* (X 19) ([4]) agglutinés par des anticorps spécifiques de Canard.

Des injections intraveineuses ont été faites deux fois par semaine pendant sept semaines. Cette fois-ci les antigènes étaient des $\gamma$-globulines (anticorps anti-*Proteus*).

Comme dans le cas précédent nous avons constaté d'une part, que tous les immunsérums montrent des réactions de précipitation avec des sérums normaux; et d'autre part, qu'ils ne donnent pas de réactions positives avec les mêmes sérums.

Mais en double diffusion une seule ligne de précipitation se forme avec des sérums-antigènes normaux alors qu'avec les sérums de Canard anti-*Proteus*, il y a jusqu'à trois lignes de précipitation (*fig.* 1). Cette observation est analogue à celle concernant les anticorps anti-*Salmonella* de Lapin [5].

3. L'antigène utilisé dans cette méthode a été obtenu par électrophorèse préparative sur gel de gélose : il s'agissait de γ-globulines utilisées à la concentration de 10 mg/ml. Trois injections de 1 ml de cette solution mélangée à 1 ml d'adjuvant complet de Freund ont été faites par voie sous-cutanée à une semaine d'intervalle.




Réactions de précipitation d'un immunsérum obtenu par le procédé II, avec des sérums de canards anti-*Proteus* (1, 2, 3, 4) et des sérums normaux (5, 6).

Les immunsérums concentrés en anticorps par précipitation avec le $(NH_4)_2SO_4$ à 33 % de saturation précipitent avec des sérums normaux. La technique de double diffusion montre d'une part qu'ils ne donnent pas tous des réactions positives avec les mêmes sérums et d'autre part qu'il n'y a qu'un seul système précipitant.

L'ensemble des réactions de précipitation est résumé dans le tableau.

| Méthodes d'immunisation. | Nombre d'immunsérums. | Nombre de sérums antigènes étudiés. | Nombre de réactions positives. |
|---|---|---|---|
| I | 9 | 30 | 210 |
| II | 8 | 10 | 32 |
| III | 3 | 14 | 29 |

Nous n'avons décelé aucune influence de la race sur la formation des immunsérums ni sur les réactions de précipitations.

(*) Séance du 17 février 1964.

[1] J. Oudin, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2489.
[2] A. J. Crowle, *J. Immunol.*, 81, 1958, p. 194.
[3] S. Dubiski, Z. Dudziak, D. Skalba and A. Dubiska, *Immunology*, 2, 1959, p. 84.
[4] La suspension de *Proteus* tués a été fournie par le Docteur A. Kelus.
[5] J. Oudin, M. Michel, *Comptes-rendus*, 257, 1963, p. 805.

(*Laboratoire de Photobiologie du C. N. R. S, 4, avenue Gordon-Bennett, Paris, 16e.*)

IMMUNOLOGIE. — *Effet d'un système chimique générateur de radicaux libres hydroxyles sur l'antigénicité. Application au bacille pesteux.* Note (*) de M. ANDRÉ DODIN (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est possible d'immuniser souris et cobayes par injections répétées de bacilles de Yersin traités par un système générateur de radicaux libres. La plupart des activités enzymatiques des germes sont respectées. Ceux-ci, incapables de se multiplier ont perdu toute virulence et conservent tout, ou partie, de leur pouvoir antigénique ainsi qu'en témoignent la protection de souris et de cobayes et la présence dans le liquide d'ascite d'anticorps antipesteux.

Les vaccins tués sont, le plus souvent, constitués par des suspensions de bactéries fixées par la chaleur ou les antiseptiques. Leur injection provoque l'apparition dans l'organisme de différents anticorps dont beaucoup n'ont aucun rôle protecteur. Aussi l'immunité conférée par ces vaccins est-elle très irrégulière, irrégularité qui explique les différences d'opinion sur l'efficacité des vaccinations par germes tués.

A la suite des travaux des Divisions de Microbiologie et de Chimie-Pharmacologie du Centre de Recherche du Service de Santé des Armées, mettant en évidence le mécanisme de l'activité bactéricide et virulicide des systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle (S. G. R. L.), nous avons pensé utiliser cette action pour traiter les souches microbiennes destinées à la vaccination.

Les effets biologiques de tels systèmes sont connus. L. L. Phillips (2) a constaté que les ruptures chromosomiques sous l'action du réactif de Fenton étaient identiques à celles provoquées par les radiations ionisantes; H. Bentel (3) utilise, pour sa part, comme antigène vaccinant des bactéries inactivées par les rayons X. M. P. Dubinine (4) apporte la preuve que le réactif de Fenton est un agent mutagène chez les bactéries. A. Lwoff (5) induit la bactériophagie chez les bactéries lysogènes par action d'acide ascorbique et de peroxyde d'hydrogène en présence d'ion cuivre. L'activité virulicide et bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique est connue depuis longtemps, mais tout récemment Y. Peloux, A. Cier et L. Colobert, L. Colobert, B. Montagnon, C. Nofre et A. Cier [(6), (7), (8)] démontraient tant sur les virus poliomyélitiques que sur *Escherichia coli*, que les propriétés virulicides et bactéricides du peroxyde d'hydrogène n'étaient dues qu'à la présence nécessaire d'ion métallique à l'état de traces et relevaient essentiellement de la genèse du radical libre hydroxyle par activation catalytique du peroxyde d'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire. L'application de ces principes à l'épuration des eaux a fait l'objet de la thèse de J. Dhien (9).

En premier lieu, nous avons traité une souche virulente de *Pasteurella pestis* par un S. G. R. L. et étudié ses effets *in vitro* et *in vivo* sur la Souris et le Cobaye tant du point de vue toxicité que pouvoir vaccinant.

MATÉRIEL ET MÉTHODE. — *Les germes.* — Nous avons utilisé la souche virulente 4/62 cultivée à 26° pendant 3 jours en ballon de 250 ml de peptone PTV.

Les germes sont recueillis par centrifugation et lavés une fois en solution physiologique. Le culot est repris par 100 ml de PBS incomplet (NaCl, 8 g; KCl, 0,2 g; $HNa_2PO_4$, 1,15 g; $H_2KPO_4$, 0,2 g; ED 1000), placé sur agitateur magnétique; après 5 mn d'agitation destinée à homogénéiser l'ensemble, on ajoute 100 mg du réactif générateur de radicaux libres.

Après 30 mn de contact, à la température du laboratoire, l'action des radicaux libres est terminée et les germes sont recueillis par centrifugation, repris dans un volume de PBS de façon à obtenir une suspension titrant environ 200 millions de germes par millilitre (titrage par néphélométrie).

*Les animaux.* — Nous avons vacciné des souris; chaque animal recevait tous les 4 jours, 0,10 ml de la suspension de germes, trois injections par voie intrapéritonéale et était éprouvé avec la souche de bacilles pesteux ayant servi à la vaccination ou une souche différente, 12 jours après la dernière injection.

*Le système générateur de radicaux libres.* — Sur le conseil de L. Colobert, nous avons utilisé le système acide ascorbique/cuivre dans les proportions données par J. Dhien dans sa thèse, soit 35,2 g d'acide ascorbique pour 1,82 g de sulfate de cuivre ordinaire.

RÉSULTATS. — Morphologiquement, aucune altération n'est notée; les caractères de colorabilité du bacille sont conservés.

Du point de vue physiologique, certains caractères enzymatiques sont respectés : le bacille pesteux conserve la possibilité de réduire le néotétrazolium en formazan en présence d'un substrat succinate-tampon, selon la technique de Farber et coll. ([10]) que nous avons adaptée à l'étude du bacille pesteux ([11]). Au respiromètre de Warburg, le bacille de Yersin conserve la propriété de dégrader le glucose. La consommation d'oxygène passe de 83 à 58 μl après action des radicaux libres. Son activité succinodéshydrogénasique est très notablement diminuée ($QO_2 = 82$, après action des radicaux libres : $QO_2 = 25$). La faible activité AMP oxydasique n'est pas retrouvée après action des radicaux libres. En fait le germe a perdu la possibilité de se multiplier et aucun repiquage ultérieur n'est possible.

Ce fait est confirmé par l'injection des bacilles ainsi traités qui ne provoque la mort d'aucun animal d'expérience. Seules des quantités de germes de l'ordre de $10^9$ entraînent la mort de l'animal par intoxication *sensu lato.*

POUVOIR VACCINANT. — Nous avons vacciné, selon la technique décrite, par $6.10^7$ germes de la souche 4/62 20 souris. Dix ont reçu 1000 $DL_{50}$ de la même souche à l'inoculation d'épreuve. Huit ont résisté à cette inoculation, deux sont mortes à J + 3 alors que deux témoins mouraient à J + 2 et quatre à J + 3.

Les dix autres souris vaccinées ont reçu 2 000 $DL_{50}$ de la souche 1/62 différente de la souche vaccinante; huit ont survécu, deux sont mortes à J + 2 alors que quatre témoins étaient morts à J + 2 et deux à J + 3.

Nous avons recherché le pouvoir protecteur en fonction de la dose d'épreuve sur 45 souris vaccinées dans les mêmes conditions que précédemment.

TABLEAU I.

| Dilution. | Germes inoculés. | Mortalités. T. | Mortalités. V. | Évolution. T. | Évolution. V. | Témoins. D. | Témoins. S. | Témoins. % décès. | Vaccinées. D. | Vaccinées. S. | Vaccinées. % décès. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^{-1}$... | $2.10^6$ | – | – | – | (3,6) | – | – | – | 13 | 1 | 92 |
| $10^{-2}$... | $2.10^5$ | – | – | – | (4,5) | – | – | – | 8 | 3 | 72 |
| $10^{-3}$... | $2.10^4$ | 5/5 | 4/6 | 2 | (7,2) | 16 | – | 100 | 4 | 5 | 44 |
| $10^{-4}$... | $2.10^3$ | 5/5 | 0/6 | 3,8 | S | 11 | – | 100 | — | **11** | **0** |
| $10^{-5}$... | $2.10^2$ | 5/6 | 0/4 | (5,8) | (S) | 6 | 1 | 85 | – | **15** | **0** |
| $10^{-6}$... | $2.10$ | 1/6 | 0/5 | (S) | S | 1 | 6 | 15 | – | **20** | **0** |
| $10^{-7}$... | 2 | 0/6 | 0/5 | S | – | – | 12 | 0 | – | **25** | **0** |
| $10^{-8}$... | 0,2 | 0/5 | – | S | – | – | 17 | 0 | – | **–** | **–** |

T, témoins; V, souris vaccinées; D, décès; S, survie.

Le chiffre donne la durée moyenne en jours de l'évolution de la maladie. Entre parenthèses, lorsque le chiffre n'a pu être calculé que pour une partie des animaux mis en expérience.

S, survie de tous les animaux;

(S), survie de plus de la moitié des animaux.

Le tableau nous permet d'établir à $10^{-4}$ la valeur de la $DL_{100}$ pour la souche 4/62. Chez les souris vaccinées, la $DL_{100}$ est de $10^{-1}$ (soit $2.10^6$ germes virulents inoculés).

Le logarithme dilution $DL_{50}$ est de 5,5 pour les souris témoins et de 2,79 pour les souris vaccinées. Il en ressort que la dilution de la $DL_{50}$ sera donc de 1/310 000 pour les souris témoins et de 1/660 pour les souris vaccinées, soit un taux de protection de 508.

Nous avons vérifié que le bacille pesteux traité par les radicaux libres protégeait également le cobaye. Dix cobayes ont reçu par injection 40 millions de germes traités, trois injections au total en 12 jours. L'inoculation d'épreuve par 1000 $DL_{50}$ de la souche 1/62, 15 jours après, a tué trois témoins à J + 4, deux à J + 5, un cobaye témoin a survécu après avoir présenté un bubon pesteux. Neuf cobayes vaccinés n'ont présenté aucun signe clinique de maladie, un seul est mort de peste à J + 4.

Nous avons pu objectiver *in vitro* la réalité de la vaccination par deux techniques secondaires :

— l'analyse immunoélectrophorétique permet de mettre en évidence dans le surnageant d'une ascite expérimentalement provoquée chez des souris vaccinées, des anticorps identiques à ceux trouvés dans le sérum des sujets atteints et guéris par antibiotiques de peste bubonique;

— l'injection de cellules d'ascite (Ascite Ehrlich) recueillies chez des animaux vaccinés provoque chez des souris neuves une immunité passive, durant deux passages.

CONCLUSIONS. — Le traitement de germes aussi pathogènes que le sont les bacilles pesteux par un S. G. R. L. entraîne, pour le germe, l'impossibilité de se multiplier *in vitro* et *in vivo* et une disparition du pouvoir pathogène.

Ce qui fait l'originalité de la méthode de traitement des germes par un S. G. R. L. c'est qu'elle ne leur fait subir qu'un minimum d'altération. Elle leur conserve intact tout, ou partie, de leurs antigènes de structure, augmentés de certaines enzymes de fonctionnement. Ainsi immunisé, l'individu réagira mieux à cette concurrence métabolique qu'est la maladie.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) Avec la collaboration technique de M. Solo Rajenison.

(2) L. L. PHILLIPS, *Science*, 124, 1956, p. 88.

(3) H. BENTEL, *Zbl. Bakteriol. Parasit. Infektkrank. Hyg. I. Dtsch.*, 187, 1962, p. 90-99.

(4) M. P. DUBININE, B. M. SIDOROV et SOKOLOV, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1959, p. 128-172, cité par J. DHIEN dans sa thèse.

(5) A. LWOFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 225-241.

(6) Y. PELOUX, *Rev. des corps de Santé des Armées*, 1962, suppl., 3, p. 501-505.

(7) Y. PELOUX, C. NOFRE, A. CIER et L. COLOBERT, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1962, p. 6-23.

(8) L. COLOBERT, B. MONTAGNON, C. NOFRE et A. CIER, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1962, p. 278-292.

(9) J. DHIEN, *Thèse Doct. Pharm.*, Lyon, 1962.

(10) E. FARBER, W. H. STERNBERG et C. E. DUNLAP, *J. Histochem. Cytochem. U.S.A.*, 4, 1956, p. 347-356.

(11) A. DODIN et E. R. BRYGOO, *Arch. Inst. Pasteur Madagascar*, 27, 1959, p. 13-16.

(*Institut Pasteur de Madagascar.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 9 MARS 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

---

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **ALBERT VANDEL** s'exprime en ces termes :

Le Traité *Biospéologie* que je présente en mon nom, expose l'essentiel des recherches biospéologiques effectuées au cours des vingt dernières années. Elles représentent les premières interventions expérimentales qui ont eu pour objet des organismes cavernicoles. Cet Ouvrage est, en partie tout au moins, la conséquence de la création, en 1948, d'un Laboratoire souterrain par le Centre National de la Recherche Scientifique. Cet organisme a incontestablement stimulé les recherches biospéologiques et engagé les jeunes chercheurs à s'engager dans cette voie.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Centenaire des études de Pasteur sur le vin. *Symposium international d'œnologie* (Bordeaux, 10-15 juin 1963). *Procédés nouveaux de conservation des vins. Théorie, pratique, réglementation.*

2° Institut national de la Recherche agronomique : *Premier colloque international sur la culture de tissus des invertébrés*, Montpellier, 22-24 octobre 1962.

3° Institut pédagogique national : *Repères. Revue Européenne pour l'Expansion des Recherches Éducatives et Sociales* (n° 1).

4° Academy of Zoology. Annals : Volume IV, nos 3, 4 et 5 : *The nervous system of* Achatina fulica *Bowdich*, par KRISHNA CHANDRA GHOSE, F. A. Z. *A revised key for the Delhi genus* Hyalomma *Koch (Acarina : Ixodidæ)*, par S. K. NAGAR, F. A. Z. *Notes on three rare fisches from Madras*, par A. G. K. MENON, F. A. Z. et K. V. RAMA RAO.

5° Kyoto University. Geophysical Institute : *Geophysical papers dedicated to Professor Kenzo Sassa.*

6° Académie des Sciences de Lithuanie. Institut de botanique : *Proceedings of the first scientific conference on the research of plant resources and their enrichment in the Baltic Republics and Byelorussia.*

7° Id. : *Dolgoletnie koul'tournye pastbichtcha litby* (*Pâturages longtemps cultivés de Lithuanie. Leur fertilisation et leur utilisation*), par K. Eringis.

## DÉSIGNATIONS.

Dans la formation d'une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire, vacante au Bureau des longitudes par la mort de M. l'*Amiral Lemonnier*, pour la première ligne, M. **Max Douguet** obtient 44 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. **Henri Lacombe** obtient 44 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

*En première ligne*............... M. **Max Douguet**
*En deuxième ligne*.............. M. **Henri Lacombe**

A 16 h l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

L. B.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

## ALGÈBRE. — *Sur le corps enveloppant d'une algèbre de Lie résoluble.*

Note (*) de M. **Pierre Bernat**, présentée par M. Gaston Julia.

Nous appelons corps enveloppant d'une algèbre de Lie de dimension finie le corps des quotients de son algèbre enveloppante (2). Le centre du corps enveloppant d'une algèbre de Lie résoluble réelle de dimension finie est une extension pure du corps des réels.

Soit $\mathfrak{g}$ une algèbre de Lie de dimension finie $n$ sur un corps $\Omega$ et soit $Z(\mathfrak{g})$ le centre du corps enveloppant de $\mathfrak{g}$. On sait (1) que $Z(\mathfrak{g})$ est une extension pure de $\Omega$ lorsqu'il existe une suite de composition du $\mathfrak{g}$-module $\mathfrak{g}$ à quotients de dimension 1. Si $\mathfrak{g}$ est une algèbre de Lie résoluble réelle, son algèbre de Lie complexifiée $\tilde{\mathfrak{g}}$ possède une telle suite, et donc $Z(\tilde{\mathfrak{g}})$ est une extension pure de $\mathbf{C}$; mais $\mathfrak{g}$ n'en possède pas en général. Cependant, la comparaison des corps $Z(\mathfrak{g})$ et $Z(\tilde{\mathfrak{g}})$ permet, on va le voir, de montrer que $Z(\mathfrak{g})$ est une extension pure de $\mathbf{R}$.

Soit A une algèbre associative ou une algèbre de Lie sur $\mathbf{R}$. Nous noterons $\tilde{A}$ l'algèbre $A \otimes_{\mathbf{R}} \mathbf{C}$. Si A est une algèbre de Lie de dimension finie sur un corps, $K(A)$ [resp. $Z(A)$] désignera le corps enveloppant de A [resp. le centre de $K(A)$].

On démontre facilement que si $\mathfrak{g}$ est une algèbre de Lie réelle de dimension finie, alors l'algèbre $(K(\mathfrak{g}))^{\sim}$ [resp. $(Z(\mathfrak{g}))^{\sim}$] est un corps canoniquement isomorphe à $K(\tilde{\mathfrak{g}})$ [resp. $Z(\tilde{\mathfrak{g}})$]. Nous identifierons $K(\tilde{\mathfrak{g}})$ à $(K(\mathfrak{g}))^{\sim}$ et $Z(\tilde{\mathfrak{g}})$ à $(Z(\tilde{\mathfrak{g}}))^{\sim}$. Soit $i$ une racine carré de $-1$ dans $\mathbf{C}$. Pour tout $u \in K(\tilde{\mathfrak{g}})$, il existe alors deux éléments de $K(\mathfrak{g})$, déterminés de manière unique par $u$, que nous noterons $r(u)$, $j(u)$, tels que $u = r(u) + i.j(u)$. Notons $s$ l'application de $K(\tilde{\mathfrak{g}})$ dans lui-même telle que $s(u) = r(u) - i.j(u)$, pour tout $u \in K(\tilde{\mathfrak{g}})$. Alors $s$ est un automorphisme involutif du corps $K(\tilde{\mathfrak{g}})$ et laisse donc stable $Z(\tilde{\mathfrak{g}})$. En particulier, si $u \in Z(\tilde{\mathfrak{g}})$, alors $r(u) \in Z(\mathfrak{g})$ et $j(u) \in Z(\mathfrak{g})$.

Soit P une partie de $K(\tilde{\mathfrak{g}})$. Nous noterons $R(P)$ [resp. $C(P)$] l'ensemble des éléments $u$ de P tels que $s(u) = u$ [resp. $s(u) \neq u$]; en outre, $D(P)$ désignera la partie de $K(\mathfrak{g})$ formée des éléments de la forme $r(u)$ ou $j(u)$, avec $u \in P$.

Théorème. — *Le centre du corps enveloppant d'une algèbre de Lie résoluble réelle de dimension finie est une extension pure de* $\mathbf{R}$.

*Indications sur la démonstration.* — 1° Soient :

— $\mathfrak{g}$ une algèbre de Lie résoluble réelle de dimension finie;

— (S) = ($\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_0 \supset \mathfrak{g}_1 \supset \ldots \supset \mathfrak{g}_m \supset \mathfrak{g}_{m+1} = \{0\}$) une suite de Jordan-Holder du $\mathfrak{g}$-module $\mathfrak{g}$ telle que le plus grand idéal nilpotent de $\mathfrak{g}$ figure parmi les $\mathfrak{g}_k$. On a donc, pour $k = 0, 1, \ldots, m$, $\dim(\mathfrak{g}_k/\mathfrak{g}_{k+1}) \leq 2$. Nous noterons $I_m$ [resp. $I_{m+1}$] l'ensemble $\{0, 1, \ldots, m\}$ (resp. $\{0, 1, \ldots, m+1\}$).

Posons $K(\mathfrak{g}_{m+1}) = \mathbf{R}$, et, pour tout $k \in I_{m+1}$, $Z_k = Z(\mathfrak{g}) \cap K(\mathfrak{g}_k)$. Il résulte alors de ce que nous avons vu plus haut que

$$\tilde{Z}_k = Z(\tilde{\mathfrak{g}}) \cap K(\tilde{\mathfrak{g}}_k) \quad \text{pour tout } k \in I_{m+1};$$

en outre, si $k \in I_m$, alors $\tilde{Z}_k$ est une extension pure de $\tilde{Z}_{k+1}$ de degré $\leq 2$ (¹) et le degré de transcendance de $Z_k$ sur $Z_{k+1}$ est égal à celui de $\tilde{Z}_k$ sur $\tilde{Z}_{k+1}$. On montre, en outre, facilement que si $k \in I_m$ et si P est une partie de $\tilde{Z}_k$ telle que $\tilde{Z}_k = \tilde{Z}_{k+1}(P)$, alors $Z_k = Z_{k+1}(D(P))$.

2° Soit J l'ensemble des entiers $k \in I_m$ tels que $\tilde{Z}_k \neq \tilde{Z}_{k+1}$. Le choix que nous avons fait de (S) permet alors de construire :

— une suite $(G_0, G_1, \ldots, G_m)$ de parties de $Z(\tilde{\mathfrak{g}})$;

— une partie J′ de J;

— une application injective $\varphi : J' \to J$;

— une famille $\{a_k\}_{k\in J'}$ d'éléments de $Z(\tilde{\mathfrak{g}})$;

— une famille $\{b_{\varphi(k)}\}_{k\in J'}$ d'éléments de $Z(\mathfrak{g})$,

tels que :

*a.* pour tout $k \in I_m$, on a $\tilde{Z}_k = \tilde{Z}_{k+1}(G_k)$ et card $G_k$ est égal au degré de transcendance de $Z_k$ sur $\tilde{Z}_{k+1}$;

*b.* si $k \in I_m - J'$, alors $G_k = R(G_k)$;

*c.* si $k \in J'$, alors

$$C(G_k) = \{a_k\} \quad \text{et} \quad b_{\varphi(k)} \in R(G_{\varphi(k)}) \quad \text{et} \quad \varphi(k) > k \quad \text{et} \quad a_k . s(a_k) = b_{\varphi(k)}.$$

Si nous posons, pour $k \in J'$,

$$x_k = r(a_k), \qquad y_k = j(a_k),$$

on a donc

$$(x_k)^2 + (y_k)^2 = b_{\varphi(k)}. \tag{1}$$

3° Définissons comme suit, par récurrence descendante sur $k$, les ensembles $B_k \subset Z(\tilde{\mathfrak{g}})$ pour $k \in I_{m+1}$ :

— $B_{m+1} = \emptyset$;

— $B_k = B_{k+1} \cup G_k$ si $k \in I_m - J'$;

— $B_k = (B_{k+1} - \{b_{\varphi(k)}\}) \cup R(G_k) \cup \{x_k, y_k\}$ si $k \in J'$.

Il est clair que $B_k \subset Z_k$ pour tout $k \in I_{m+1}$. En outre, la propriété *a* (§ 2) implique, pour tout $k \in I_m$

$$G_k \cap B_{k+1} = \Phi. \tag{2}$$

Vérifions pour tout $k \in I_m$, l'inégalité

$$\text{card } B_k \leq \text{card } B_{k+1} + \text{card } G_k. \tag{$E_k$}$$

Si $k \in I_m - J'$, $(E_k)$ résulte de (2) et de la définition de $B_k$. Si $k \in J'$, alors, $\varphi$ étant injectif, on a, compte tenu de la propriété $c$ (§ 2) et de la définition des ensembles $B_j$, $G_i$,

$$b_{\varphi, k} \in B_{k+1} \quad \text{et} \quad G_k = R(G_k) \cup \{a_k\}$$

et donc, compte tenu de (2),

$$\text{card } B_k \leqq (\text{card } B_{k+1} - 1) + (\text{card } G_k - 1) + 2 = \text{card } B_{k+1} + \text{card } G_k.$$

On en déduit alors, compte tenu de la propriété $a$ (§ 2) que, pour tout $k \in I_{m+1}$, le degré de transcendance de $\tilde{Z}_k$ sur $\mathbf{C}$ (resp. de $Z_k$ sur $\mathbf{R}$) est supérieur ou égal à card $B_k$.

Montrons maintenant par récurrence descendante sur $k$, que $Z_k = \mathbf{R}(B_k)$ pour tout $k \in I_{m+1}$. C'est clair si $k = m + 1$. Supposons le résultat acquis pour $k > l$, $l \in I_m$ et $l > 0$.

Si $l \in I_m - J'$, alors $G_l = R(G_l)$, et par suite,

$$Z_l = Z_{l+1}(D(G_l)) = Z_{l+1}(G_l) = \mathbf{R}(B_{l+1} \cup G_l) = \mathbf{R}(B_l).$$

Si $l \in J'$, alors

$$D(G_l) = D(R(G_l)) \cup D(C(G_l)) = R(G_l) \cup \{x_l, y_l\}$$

et, par suite,

$$Z_l = Z_{l+1}(D(G_l)) = \mathbf{R}(B_{l+1} \cup R(G_l) \cup \{x_l, y_l\})$$

et, compte tenu de (1), on a donc $Z_l = \mathbf{R}(B_l)$.

Il s'ensuit alors que, pour tout $k \in I_{m+1}$, $B_k$ est une famille de générateurs de $Z_k$ sur $\mathbf{R}$ libre sur $\mathbf{R}$ : $Z_k$ est donc une extension pure de $\mathbf{R}$. En particulier, $Z_0 = Z(\mathfrak{g})$ est une extension pure de $\mathbf{R}$.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) P. Bernat, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1712.

(2) N. Jacobson, *Lie algebras*, chap. 5, th. 6, p. 166.

TOPOLOGIE. — *Sur la continuité des fonctions définies sur un groupe localement compact.* Note (*) de M. **Nicholas Th. Varopoulos**, présentée par M. Paul Montel.

Nous appellerons dans la suite fonction (S) toute fonction réelle $f$ définie sur un espace topologique T, telle que

$$x_n \xrightarrow[n\to\infty]{} x_0 \quad \text{entraîne} \quad f(x_n) \xrightarrow[n\to\infty]{} f(x_0) \qquad (x_n \in T;\ n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Nous dirons que l'espace T a la propriété ($\Sigma$) si toute fonction (S) sur T est continue.

Pour un groupe topologique, nous noterons par $g(G)$ le plus petit nombre cardinal $\aleph_\alpha$ tel qu'il existe une base des voisinages de l'identité de G, $\mathfrak{M}$ telle que card ($\mathfrak{M}$) $= \aleph_\alpha$.

Théorème. — *Si* G *est un groupe localement compact tel que* $g(G)$ *soit plus petit que le premier inaccessible* $\aleph$ [1], *alors* G *a la propriété* ($\Sigma$).

Lemme 1. — *Le théorème est exact quand* G *est abélien et compact.*

En effet, si $\hat{G}$ est le groupe dual, nous avons card$(\hat{G}) = g(G)$ [2], donc il existe $D = \sum_{\beta\in B} \hat{D}_\beta$, un groupe discret et une injection $i = \hat{G} \to D$, telle que card $(D_\beta) \leq \aleph_0$ pour tout $\beta \in B$, et card $(B) \leq g(G)$ (nous assumons card$(\hat{G}) \geq \aleph_0$) [7]. Par dualité, nous voyons donc que $\prod_{\beta\in B} D_\beta$ contient un sous-groupe fermé K tel que $G \cong \prod_{\beta\in B} \hat{D}_\beta / K$, les $\hat{D}_\beta$ étant métrisables : le lemme est une conséquence immédiate d'un théorème de Mazur [1].

Lemme 2. — *Si* $\pi : G \to G/K$ ($= gK$; $g \in G$) *est la projection canonique du groupe localement compact* G *sur l'espace homogène* G/K, *où* K *est un sous-groupe fermé de* G, *et si, pour* $n = 0, 1, 2, \ldots, x_n \in G/K$ et $x_n \xrightarrow[n\to\infty]{} x_0$, *alors pour tout* $n \geq 0$, *existe* $\alpha_n \in \pi^{-1}(x_n)$ *tels que* $\alpha_n \xrightarrow[n\to\infty]{} \alpha_0$.

*Note.* — 1° $\alpha_0$ peut être choisi quelconque sur $\pi^{-1}(x_0)$ puisque $\{\alpha_0 k;\ k \in K\} = \pi^{-1}(x_0)$ pour tout $\alpha_0 \in \pi^{-1}(x_0)$.

2° Une conséquence immédiate du lemme est que, si $f$ est une fonction réelle sur G/K telle que $f \circ \pi$ est une fonction (S) sur G, alors $f$ est une fonction (S) sur G/K.

La démonstration du lemme se trouve dans une de nos publications antérieures [3].

Lemme 3. — *Si* $\pi : G \to G/K$ *est, comme au lemme* 2 *avec* K *compact, et si* K *et* G/K *ont la propriété* ($\Sigma$), *alors* G *a aussi la propriété* ($\Sigma$).

Compte tenu de l'hypothèse, la restriction de toute fonction (S) sur $\pi^{-1}(x) \cong K$ est continue pour tout $x \in G/K$; si, en plus, $f$ est bornée, nous définirons $\tilde{f}(g) = \int_K f(gk)\, d\mu_K(k)$, où $\mu_K$ est la mesure normalisée de Haar sur K.

Alors $\tilde{f} = \varphi \circ \pi$ pour une fonction $\varphi$ définie sur G/K, et compte tenu du théorème de Lebesgue sur la convergence des intégraux, nous constatons que $\tilde{f}$ est une fonction (S) sur G; par conséquence, compte tenu du lemme 2, Note 2°, $\varphi$ est une fonction (S) sur G/K, ce qui entraîne que $\varphi$ est même continue sur G/K, donc que $\tilde{f}$ est continue.

Soit alors $f$ une fonction (S) arbitraire sur G, pour démontrer que $f$ est continue, nous pouvons assumer que $f$ est bornée [nous pouvons utiliser l'homéomorphisme de $(0, 1) \cong R^1$ = L'espace des réels].

Pour cet $f$ donc et $\Omega = \Omega^{-1}$, un voisinage compact dans K de $e$, l'identité de G, et $x \in G/K$ quelconque, nous définissons

$$\delta_\Omega(x) = \operatorname*{Sup}_{\alpha, \omega} \{ |f(\alpha) - f(\alpha\omega)| : \{ \alpha \in \pi^{-1}(x), \omega \in \Omega \} \}.$$

Pour $x$ fixé, nous avons évidemment $\delta_\Omega(x) \underset{\Omega \to e}{\longrightarrow} 0$.

Nous allons démontrer que $\delta_\Omega(x)$ est continue sur G/K pour tout $\Omega$; il suffit de démontrer que c'est une fonction (S).

Considérons donc pour $n = 0, 1, 2, \ldots, x_n \in G/K$ tel que $x_n \underset{n \to \infty}{\longrightarrow} x_0$. Observons alors qu'il existe $H \subset K$ un sous-groupe ferme normal de K tel que K/H soit métrisable et pour tout $n \geqq 0$ et $g \in \pi^{-1}(x_n)$ et $h \in H$, $f(g) = f(gh)$ ([4]) [nous pouvons considérer pour $n = 0, 1, \ldots$ $f_n(k) = f(g_n k)$ des fonctions sur K, où $g_n \in \pi^{-1}(x_n)$ arbitraire]. Désignons par $p : K \to K/H$ la projection canonique.

Maintenant, pour $\varepsilon > 0$ arbitraire, soit $\alpha_0 \in \pi^{-1}(x_0)$ et $\omega \in \Omega$ tels que

$$|f(\alpha_0) - f(\alpha_0\omega)| \geqq \delta_\Omega(x_0) - \varepsilon,$$

Alors, compte tenu du lemme 2, nous pouvons construire $\alpha_n \in \pi^{-1}(x_n)$ tel que $\alpha_n \underset{n \to \infty}{\longrightarrow} \alpha_0$, donc

$$\underline{\lim_n}\, \delta_\Omega(x_n) \geqq \lim_n |f(\alpha_n) - f(\alpha_n\omega)| = |f(\alpha_0) - f(\alpha_0\omega)| \geqq \delta_\Omega(x_0) - \varepsilon$$

et, $\varepsilon$ étant arbitraire,

$$\underline{\lim_n}\, \delta_\Omega(x_n) \geqq \delta_\Omega(x_0).$$

Soit maintenant $m_{j+1} > m_j \geqq 1$ pour $j \geqq 1$, une suite d'entiers tels que

$$\lim_j \delta_\Omega(y_j) = \overline{\lim_n}\, \delta_\Omega(x_n) \qquad \text{pour} \quad y_j = x_{m_j};$$

et, pour $\varepsilon > 0$ arbitraire, soit $\alpha_j \in \pi^{-1}(y_j)$ et $\omega_j \in \Omega$ pour tout $j \geqq 1$ et tels que

$$|f(\alpha_j) - f(\alpha_j\omega_j)| \geqq \delta_\Omega(y_j) - \varepsilon.$$

Alors, compte tenu du lemme 2, nous pouvons écrire

$$\alpha_j = \beta_j k_j, \qquad \text{où} \quad \beta_j \underset{j\to\infty}{\longrightarrow} \beta_0 \in \pi^{-1}(x_0) \quad \text{et} \quad k_j \in \mathrm{K};$$

et, puisque K/H est métrisable, nous pouvons extraire $j_{r+1} > j_r \geq 1$ pour $r \geq 1$ une suite d'entiers telle que $p(k_{j_r}) \underset{r\to\infty}{\longrightarrow} p(\tilde{k}_0)$ et $p(\omega_{j_r}) \underset{r\to\infty}{\longrightarrow} p(\tilde{\omega})$ pour $\tilde{k}_0 \in \mathrm{K}$ et $\tilde{\omega} \in \Omega$; par conséquent, en appliquant le lemme 2 à $p : \mathrm{K} \to \mathrm{K/H}$, nous pouvons écrire

$$k_{j_r} = \tilde{k}_{j_r} h_r, \qquad \omega_{j_r} = \tilde{\omega}_{j_r} \chi_r \qquad \text{pour} \quad h_r, \chi_r \in \mathrm{H}$$

et où

$$\tilde{k}_{j_r} \in \mathrm{K}, \qquad \tilde{k}_{j_r} \to \tilde{k}_0 \qquad \text{et} \qquad \tilde{\omega}_{j_r} \in \mathrm{K}, \quad \tilde{\omega}_{j_r} \to \tilde{\omega}.$$

Donc, finalement, puisque nous avons $\alpha_{j_r} = \beta_{j_r} \tilde{k}_{j_r} h_r$ et $\mathrm{H} \lhd \mathrm{K}$, et

$$|f(\alpha_{j_r}) - f(\alpha_{j_r}\omega_{j_r})| = |f(\beta_{j_r}\tilde{k}_{j_r}) - f(\beta_{j_r}\tilde{k}_{j_r}\tilde{\omega}_{j_r})| \underset{r\to\infty}{\longrightarrow} |f(\beta_0 \tilde{k}_0) - f(\beta_0 \tilde{k}_0 \tilde{\omega})| \leq \delta_\Omega(x_0),$$

nous constatons que

$$\overline{\lim_n}\, \delta_\Omega(x_n) - \varepsilon = \lim_r \delta(y_{j_r}) - \varepsilon \leq \delta_\Omega(x_0),$$

donc

$$\overline{\lim_n}\, \delta_\Omega(x_n) \leq \delta_\Omega(x_0),$$

étant arbitraire, ce qui termine la démonstration que $\delta_\Omega(x)$ est une fonction (S).

(★) *Supposons maintenant par contradiction que :* $g_\alpha \underset{\alpha\in\mathfrak{M}}{\longrightarrow} g_0$ *est un réseau sur* G [8] *et* $\mathrm{A} > 0$ *tel que* $|f(g_\alpha) - f(g_0)| \geq \mathrm{A}$ *pour tout* $\alpha \in \mathfrak{M}$.

Après ce que nous venons de dire, on sait qu'il existe $\Omega = \Omega^{-1}$ un voisinage compact, dans K de $e$, l'identité de K, et $\Sigma$ un voisinage compact de $\pi(g_0)$, tel que $\delta_\Omega(\sigma) < \mathrm{A}/3$ pour tout $\sigma \in \Sigma$.

Il existe alors une fonction $\varphi$ positive, bornée continue sur G, à support compact telle que

$$g_0 \in \mathrm{V} = \{g \in \mathrm{G}; \quad \varphi(g) > 0\}, \qquad \mathrm{VV}^{-1} \subseteq \mathrm{W} = \mathrm{W}^{-1}, \mathrm{W}^2 \cap \mathrm{K} \subset \Omega$$

et

$$\int_{\mathrm{K}} \varphi(hk)\, d\mu_{\mathrm{K}}(k) = 1 \qquad \text{pour tout} \quad h \in \pi^{-1}(\Sigma^1)$$

pour $\Sigma^1 \subset \Sigma$, voisinage convenable de $\pi(g_0)$. Il est alors immédiat que, pour tout $h \in \mathrm{V} \cap \pi^{-1}(\Sigma^1)$,

$$|f(h) - (f\varphi)^\sim(h)| \leq \mathrm{A}/3,$$

et cette inégalité avec l'hypothèse (★) contredit la continuité de $(f\varphi)^\sim$ sur G.

Lemme 4. — *Si* G *est un groupe compact et connexe et si* Z *est son centre, alors* $\mathrm{G/Z} \cong \prod_{\beta\in\mathrm{B}} \mathrm{M}_\beta$, *où tout* $\mathrm{M}_\beta$ *est métrisable pour* $\beta \in \mathrm{B}$, *et* card (B) $\leq g(\mathrm{G})$.

La dernière affirmation est une conséquence immédiate du reste du lemme. En effet, si $X_\beta \subset M_\beta$ est un sous-groupe abélien quelconque différent de l'identité pour tout $\beta \in B$, nous pouvons identifier $X = \prod_{\beta \in B} X_\beta$ à un sous-groupe de $\prod_{\beta \in B} M_\beta$, donc

$$g\left(\prod_{\beta \in B} M_\beta\right) \geqq g\left(\prod_{\beta \in B} X_\beta\right) \geqq \text{card}(B) \quad (^2), \qquad \text{donc } g(G) \geqq \text{card}(B).$$

La démonstration du lemme est contenue dans notre publication (3) (§ 4).

Maintenant, nous voyons que les lemmes 1, 3 et 4 entraînent le théorème pour G compact et connexe (1), et par conséquent, compte tenu d'un théorème de Hulanicki (5) et du lemme 3 appliqué à $G/G_0$ ($G_0$, la composante connexe de G), le théorème est vrai pour tout G compact (1).

Finalement, soit G un groupe localement compact quelconque. Alors il existe $N \subset G$ un sous-groupe compact tel que tout $x \in G/N$ ait une base dénombrable des voisinages dans G/N, par conséquent G/N a la propriété ($\Sigma$), mais puisque N, étant compacte, a aussi la propriété ($\Sigma$), le lemme 3 affirme que G a aussi cette propriété. C. Q. F. D.

Pour terminer, nous énonçons dans le même ordre d'idée le

THÉORÈME. — *Si* G *et* H *sont deux groupes localement compacts et si* $f: G \to H$ *est un homomorphisme algébrique tel que* $g_n \xrightarrow[n \to \infty]{} g_0$ *entraîne* $f(g_n) \xrightarrow[n \to \infty]{} f(g_0)$ $(g_n \in G,\ n \geqq 0)$ *et si* card (G) *est bornologique* [terminologie des E. V. T. (6)], *alors f est continue.*

Ceci est d'ailleurs le théorème principal de la publication déjà mentionnée (3).

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) MAZUR, *Fund. Math.*, 39, 1952, p. 230 [en particulier, note (4)].

(2) S. KAKUTANI, *Proc. Imp. Acad. Japan*, 1943, p. 366.

(3) N. TH. VAROPOULOS, *A theorem on the continuity of homomorphisms of locally compact groups* (§ 1 et 4) (à paraître dans *Proc. Camb. Phil. Soc.*).

(4) MONTGOMERY-ZIPPION, *Topological transformation groups*, Interscience, 2.8 corolary.

(5) E. HEWITT, *Fund. Math.*, 50, 1961-1962, p. 95.

(6) A. GROTHENDIECK, *Espaces vectoriels topologiques*. Soc. Math. Sao Paulo, 1958, p. 280.

(7) KUROSH, *The Tehory of Groups*, 1, § 23, p. 167 et 165.

(8) réseau = directes net, viz. J. L. KELLEY, *General Topology*.

(*Cité Universitaire, Fondation Hellénique, 47 B, boulevard Jourdan, Paris, 14e.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Théorèmes* « inf-sup ».
Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Jean Leray.

Le *théorème minimax* de von Neumann a donné lieu à de larges généralisations, dans plusieurs directions [1]. Nous montrons dans cette Note comment la théorie des *fonctions convexes duales* fournit d'autres cas simples de commutativité des symboles *inf* (ou *min*) et *sup* (ou *max*).

Rappelons [2] que, si E est un espace vectoriel topologique sur **R**, nous notons $\Gamma(E)$ l'ensemble des fonctions définies sur E, à valeurs dans $\overline{\mathbf{R}} = [-\infty, +\infty]$, qui sont des enveloppes supérieures de familles de fonctions affines continues. Dans le cas particulier usuel où E est *localement convexe séparé*, nous montrons [3] que $\Gamma(E)$ est constitué des fonctions suivantes : les deux constantes $+\infty$ et $-\infty$ (cette dernière est l'enveloppe supérieure de la famille vide), puis toutes les fonctions à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$ qui sont *convexes et semi-continues inférieurement.*

Pour toute la suite, posons :

Hypothèses. — Soient, sur le corps des réels, un *espace vectoriel* F et un *espace vectoriel topologique localement convexe séparé* G. Le dual topologique G′ de G est muni d'une topologie (localement convexe séparée) compatible avec la dualité. Soit $(x, y) \to f(x, y)$ une application de $F \times G$ dans $\overline{\mathbf{R}}$ possédant les propriétés suivantes :

1° *Pour chaque* $y \in G$, *la fonction* $x \to f(x, y)$ *est concave* [à valeurs dans $\overline{\mathbf{R}}$, c'est-à-dire conformément à une théorie développée ailleurs [4], que cette fonction vérifie l'inégalité habituelle de la concavité toutes les fois que celle-ci ne comporte pas l'indétermination $\infty - \infty$].

2° *Pour chaque* $x \in F$, *la fonction* $y \to f(x, y)$ *appartient à* $\Gamma(G)$. On note $y' \to g(x, y')$ la duale de cette fonction, c'est-à-dire

$$g(x, y') = \sup_{y \in G} [\langle y, y' \rangle - f(x, y)]. \tag{1}$$

Enfin, on pose

$$\alpha = \inf_{y \in G} \sup_{x \in F} f(x, y),$$
$$\beta = \sup_{x \in F} \inf_{y \in G} f(x, y).$$

Proposition 1. — *L'égalité* $\alpha = \beta$ *implique la semi-continuité inférieure de la fonction*

$$\gamma(y') = \inf_{x \in F} g(x, y')$$

*au point* O′, *origine de* G′. *Réciproquement, cette semi-continuité implique* $\alpha = \beta$, *à moins qu'on ait* $\alpha = -\beta = +\infty$.

*Démonstration.* — Il résulte de (1) que $\beta = -\gamma(O')$. Par ailleurs, la fonction $y \to \sup_{x \in F} f(x, y)$ appartient à $\Gamma(G)$, puisque enveloppe supérieure d'une famille de fonctions de $\Gamma(G)$. La dualité définissant une bijection décrois-

sante de $\Gamma(G)$ sur $\Gamma(G')$, la duale de cette enveloppe supérieure est le plus grand élément de $\Gamma(G')$ minorant toutes les fonctions $y' \to g(x, y')$, c'est-à-dire la fonction $\gamma^{**}$, plus grand élément de $\Gamma(G')$ minorant $\gamma$. La définition des fonctions duales entraîne alors $\alpha = -\gamma^{**}(O')$. Comme la fonction $\gamma^{**}$ est semi-continue inférieurement, l'égalité $\alpha = \beta$, c'est-à-dire $\gamma(O') = \gamma^{**}(O')$ implique la semi-continuité inférieure de $\gamma$ au point $O'$.

Il reste à prouver la réciproque, sous la réserve

$$\alpha \neq +\infty \qquad \text{ou} \qquad \beta \neq -\infty.$$

Il découle des hypothèses que, pour chaque $y \in G$, la fonction

$$(x, y') \to \langle y, y' \rangle - f(x, y)$$

est convexe sur l'espace vectoriel $F \times G'$; il en est donc de même de $g$ qui est l'enveloppe supérieure de cette famille de fonctions convexes. Par suite, la fonction $\gamma$ qui est un « contour apparent » de $g$ est une fonction, à valeurs dans $[-\infty, +\infty]$, convexe sur $G'$; il en est classiquement de même de sa *régularisée s. c. i.*

$$y' \to \liminf_{v' \to y'} \gamma(v') = \hat{\gamma}(y')$$

plus grande fonction semi-continue inférieurement sur $G'$ minorant $\gamma$. Et l'on a

$$\gamma^{**} \leqq \hat{\gamma} \leqq \gamma. \tag{2}$$

Les fonctions telles que $\hat{\gamma}$, convexes et semi-continues inférieurement, sont de deux sortes : les unes prennent leurs valeurs dans $]-\infty, +\infty]$ et appartiennent donc à $\Gamma(G')$; les autres ne prennent que les deux seules valeurs $+\infty$ et $-\infty$.

L'hypothèse de semi-continuité inférieure de $\gamma$ au point $O'$ signifie que $\hat{\gamma}(O') = \gamma(O')$. Si $\alpha \neq +\infty$, la fonction $\gamma^{**} \in \Gamma(G')$ ne peut pas être la constante $-\infty$, donc elle prend ses valeurs dans $]-\infty, +\infty]$. D'après (2), il en est de même de $\hat{\gamma}$, d'où $\hat{\gamma} \in \Gamma(G')$, d'où $\hat{\gamma} = \gamma^{**}$, ce qui achève la démonstration dans ce cas. Si $\beta \neq -\infty$, toujours avec l'hypothèse de semi-continuité inférieure de $\gamma$ au point $O'$; on a

$$\gamma(O') < +\infty, \qquad \text{d'où} \qquad \hat{\gamma}(O') < +\infty.$$

Cela ne permet que les éventualités $\hat{\gamma} \in \Gamma(G')$ ou $\hat{\gamma}(O') = -\infty$ : l'une et l'autre donnent

$$\gamma^{**}(O') = \hat{\gamma}(O') = \gamma(O'), \qquad \text{d'où} \qquad \alpha = \beta.$$

*Remarque.* — Le contre-exemple $f(x, y) = a(x) + b(y)$, où $a$ est une fonction linéaire sur $F$ et $b$ une fonction linéaire continue sur $G$ permet de voir que si $\alpha = -\beta = +\infty$, la semi-continuité inférieure de $\gamma$ n'implique plus $\alpha = \beta$.

PROPOSITION 2. — *S'il existe* $x_0 \in \mathrm{F}$ *et* $k_0 > \inf_{y \in G} f(x_0, y)$ *tels que l'ensemble (convexe fermé)* $\{ y \in \mathrm{G} : f(x_0, y) \leq k_0 \}$ *soit compact pour la topologie faible* $\sigma(\mathrm{G}, \mathrm{G}')$ (*donc*, a fortiori, *si cet ensemble est compact pour la topologie initiale de* G), *on a* $\alpha = \beta$.

*Démonstration.* — D'après un résultat établi dans une Note précédente (5), la fonction $y' \to g(x_0, y')$ est alors finie au point O′ et continue en ce point pour la topologie de Mackey $\tau(\mathrm{G}', \mathrm{G})$. Cela prouve d'abord que $\gamma(\mathrm{O}') = -\beta < +\infty$. En outre, la fonction $\gamma$ est continue au point O′ pour la topologie $\tau(\mathrm{G}', \mathrm{G})$, puisque convexe et majorée par une fonction finie et continue en ce point. L'égalité $\alpha = \beta$ en résulte par la proposition 1.

*Remarque.* — Moyennant les hypothèses de la proposition 2, on peut, en outre, établir les faits suivants : Il existe une partie convexe A de G, contenant $x_0$, telle que, pour tout $x \in \mathrm{A}$ et tout $k \in \mathbf{R}$, l'ensemble $\{ y \in \mathrm{G} : f(x, y) \leq k \}$ est faiblement compact (éventuellement vide) et l'on a

$$\beta = \sup_{x \in \mathrm{A}} \min_{y \in \mathrm{G}} f(x, y).$$

En outre, dans la définition de $\alpha$, l'*inf* est un *minimum* et l'on a

$$\alpha = \min_{y \in \mathrm{G}} \sup_{x \in \mathrm{F}} f(x, y) = \min_{y \in \mathrm{G}} \sup_{x \in \mathrm{A}} f(x, y).$$

A titre d'illustration, on peut tirer de la proposition 2 un théorème minimax classique :

COROLLAIRE. — *Soit* C *une partie convexe de* F; *soit* D *une partie convexe faiblement compacte de* G. *Soit* $\varphi$ *une application de* $\mathrm{C} \times \mathrm{D}$ *dans* $]-\infty, +\infty]$ *possédant les propriétés suivantes :*

— *pour tout* $y \in \mathrm{D}$, *la fonction* $x \to \varphi(x, y)$ *est concave sur* C;

— *pour tout* $x \in \mathrm{C}$, *la fonction* $y \to \varphi(x, y)$ *est convexe et semi-continue inférieurement sur* D.

*Alors*

$$\min_{y \in \mathrm{D}} \sup_{x \in \mathrm{C}} \varphi(x, y) = \sup_{x \in \mathrm{C}} \min_{y \in \mathrm{D}} \varphi(x, y).$$

Il suffit, en effet, d'invoquer la proposition 2 en prenant

$$f(x, y) = \begin{cases} \varphi(x, y) & \text{si } x \in \mathrm{C} \text{ et } y \in \mathrm{D}, \\ +\infty & \text{si } x \in \mathrm{C} \text{ et } y \notin \mathrm{D}, \\ -\infty & \text{si } x \notin \mathrm{C}. \end{cases}$$

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) On en trouvera une synthèse dans : M. SION, *Pac. J. Math.*, 8, 1958, p. 171-176.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5047 et 257, 1963, p. 4117.

(3) J.-J. MOREAU, *Fonctions convexes en dualité*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1962 (multigraphié, 18 pages).

(4) J.-J. MOREAU, *Fonctions à valeurs dans* $[-\infty, +\infty]$ : *notions algébriques*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1963 (multigraphié, 37 pages), partiellement résumé dans *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3107.

(5) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1128.

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

ÉQUATIONS INTÉGRALES. — *Sur l'équation de Chandrasehkar.* Note (*) de M. **Pascal Maroni**, présentée par M. Henri Villat.

1. Il s'agit de l'équation

$$\frac{1}{H(s)} = 1 - s\int_0^1 \frac{\psi(s')\,H(s')}{s'+s}\,ds' \qquad (0 < s \leqq 1), \tag{1}$$

où la fonction $s \to \psi(s)$ est donnée. L'équation définit $H(s)$ pour tout $s \in C - [-1, 0]$. Lorsque $s \in [-1, 0]$, il est possible de définir $H(s)$ en posant

$$\frac{1}{H(-s)} = 1 + s\int_0^1 \frac{\psi(s')\,H(s')}{s'-s}\,ds' \qquad (0 < s < 1), \tag{2}$$

où l'intégrale est prise au sens de la valeur principale de Cauchy. On en déduit tout de suite

$$H(s)\,H(-s) = \frac{1}{T(s)} \qquad (0 < s < 1), \tag{3}$$

avec

$$T(s) = 1 - 2s^2\int_0^1 \frac{\psi(s')}{s^2 - s'^2}\,ds' \qquad (0 < s < 1). \tag{4}$$

Compte tenu de (3), l'équation (2) s'écrit

$$T(s)\,H(s) - s\int_0^1 \frac{\psi(s')\,H(s')}{s'-s}\,ds' = 1 \qquad (0 < s < 1). \tag{5}$$

On a ainsi remplacé l'équation (1) par l'équation (5), où l'intégrale est prise au sens de la valeur principale de Cauchy. Le problème est maintenant le suivant :

*a.* Résoudre l'équation (5);

*b.* Étudier l'équivalence des équations (1) et (5).

L'équation (1) a été étudiée par Crum ([1]) et Busbridge ([2]) en particulier. Ces deux auteurs l'ont résolue complètement à l'aide de la méthode de Wiener-Hopf qui consiste à établir l'existence de la solution à partir de ses propriétés dans tout le plan complexe muni de la coupure [— 1, 0]. On arrive ainsi à l'expression explicite

$$H(z) = \exp\left\{\frac{z}{2i\pi}\int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{\log T(\zeta)}{\zeta^2 - z^2}\,d\zeta\right\} \tag{6}$$

valable pour $\mathcal{R}\, z > 0$.

L'idée de remplacer l'équation (1) par une équation singulière à noyau de Cauchy est due à Fox ([3]). Celui-ci intègre l'équation (5) à l'aide des

méthodes classiques qu'on trouve dans Muskhelishvili. Mais il se place dans des hypothèses artificielles qui ne sont pas réalisées dans les applications (ou du moins très rarement). En effet, il suppose $\psi \in \text{Lip}\,[0, 1]$, ce qui est normal, mais de plus que $T(s) \neq 0$, $\forall s \in [0, 1]$. Cette dernière hypothèse implique nécessairement, soit que $\psi(s)$ s'annule pour $s = 1$, soit que $\psi(1) < 0$. Or, dans toutes les applications, on a $\psi(s) \geq 0$, $\forall s \in [0, 1]$ et en général $\psi(1) \neq 0$. D'ailleurs Fox, qui trouve une solution unique pour l'équation (5), suppose implicitement que $\psi(1) = 0$; en effet, lorsque $\psi(1) < 0$, l'équation possède une infinité de solutions. D'autre part, Fox n'étudie pas du tout le problème de l'équivalence des équations (1) et (5). Ce problème est abordé par Busbridge [4] à l'aide d'une méthode de comparaison qui fait intervenir les résultats de [2]. Mais, en fait, Busbridge ne répond pas à la question, car elle étudie, non pas l'équation (5) qui est valable dans ]0, 1[, mais l'équation formellement identique à (5), où $s \in C - [0, 1]$, ce qui est différent.

Dans ces conditions, je me propose de développer l'idée de Fox de la façon suivante : intégrer l'équation (5) dans des hypothèses « normales » [qui sont d'ailleurs plus générales que celles faites dans [2]]; revenir à l'équation (1) à l'aide d'une méthode basée sur la transformation de Hilbert et qui n'utilise aucun résultat concernant cette équation. On aboutit ainsi à une nouvelle forme de la solution, qui me paraît inédite et qui semble se prêter facilement au calcul numérique.

2. On énonce d'abord les résultats obtenus.

THÉORÈME 1. — *Sous les hypothèses suivantes :*

$$\psi(s) = s^{\nu_0 - 1}(1 - s)^{\nu_1 - 1}\tilde{\psi}(s) \qquad (\nu_0, \nu_1 > 0),$$

*où*

$$\tilde{\psi} \in \text{Lip}[0, 1]; \qquad \tilde{\psi}(s) \geq 0, \quad \forall s \in [0, 1] \qquad [\tilde{\psi}(0) \neq 0, \tilde{\psi}(1) \neq 0].$$

*a. Lorsque* $\lim\limits_{s \to 1-0} T(s) \leq 0$.

*L'équation homogène associée à* (5) *possède une solution non nulle* (à un facteur près) *et l'équation* (5) *possède une infinité de solutions dépendant d'un paramètre.*

*b. Lorsque* $\lim\limits_{s \to 1-0} T(s) > 0$.

*L'équation homogène associée à* (5) *ne possède que la solution zéro; l'équation* (5) *possède une solution unique.*

On pose

$$\tau(s) = \underset{[0, \pi]}{\text{arc tg}} \left\{ \frac{\pi s \psi(s)}{T(s)} \right\}$$

et l'on note

$$\mathcal{R}_s(\tau) = \int_0^1 \frac{\tau(s')}{s' + s}\, ds'; \qquad s \in C - [-1, 0],$$

$$\overline{\psi}_0 = \int_0^1 \psi(s)\, ds.$$

THÉORÈME 2. — *On distingue plusieurs cas :*

*a.* $1 - 2\overline{\psi}_0 > 0$.

*a*₁. $\lim_{s \to 1-0} T(s) \leqq 0$.

*L'équation* (1) *possède les deux solutions*

$$H_1(s) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\overline{\psi}_0}} \frac{1 - s}{w - s} e^{-\frac{1}{\pi}\mathcal{R}_s(\tau)},$$

$$H_2(s) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\overline{\psi}_0}} \frac{1 + s}{w - s} e^{-\frac{1}{\pi}\mathcal{R}_s(\tau)},$$

*où*

$$T(w) = 0;$$

$$w > 1 \implies \lim_{s \to 1-0} T(s) < 0; \qquad w = 1 \implies \lim_{s \to 1-0} T(s) = 0;$$

$a_2$. $\lim_{s \to 1-0} T(s) > 0$.

*L'équation* (1) *possède la solution unique*

$$H(s) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\overline{\psi}_0}} e^{-\frac{1}{\pi}\mathcal{R}_s(\tau)}.$$

*b.* $1 - 2\overline{\psi}_0 = 0$.

*L'équation* (1) *possède une solution unique*

$$H(s) = \frac{1}{\sqrt{2\overline{\psi}_2}}(1 + s)\, e^{-\frac{1}{\pi}\mathcal{R}_s(\tau)},$$

*où*

$$\overline{\psi}_2 = \int_0^1 s^2 \psi(s)\, ds.$$

*c.* $1 - 2\overline{\psi}_0 < 0$.

*L'équation* (1) *possède deux solutions complexes*

$$H_+(s) = \frac{i}{\sqrt{2\overline{\psi}_0 - 1}} \frac{1 + s}{s - iw} e^{-\frac{1}{\pi}\mathcal{R}_s(\tau)},$$

$$H_-(s) = \frac{-i}{\sqrt{2\overline{\psi}_0 - 1}} \frac{1 + s}{s + iw} e^{-\frac{1}{\pi}\mathcal{R}_s(\tau)},$$

*où*

$$T(iw) = 0 \qquad (w > 0).$$

*Remarques.* — Ces résultats contiennent deux faits nouveaux par rapport aux résultats antérieurs. D'abord le cas où $1 - 2\overline{\psi}_0 < 0$ est traité, alors qu'il ne l'est jamais parce qu'il conduit à des solutions complexes. Ensuite dans le cas $a_1$ lorsque $w = 1$, on constate que la solution $H_1(s)$ n'est pas sommable sur [0, 1] puisqu'elle se comporte comme $1/(1 - s)$, $s \to 1 - 0$. Mais ce cas $\left(\lim_{s \to 1-0} T(s) = 0\right)$ ne se produit que si $\psi(1) = 0$, le produit $\psi H_1$

est ainsi sommable et rien n'empêche $H_1$ d'être solution de l'équation. Cette particularité n'est pas mise en évidence par la méthode de Wiener-Hopf.

C'est la fonction $H_2(s)$ qui doit être identique à la fonction donnée classiquement par (6).

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) M. M. CRUM, *Quart. J. Math.* (Oxford, 1), 18, 1947, p. 244.
(2) I. W. BUSBRIDGE, *The mathematics of radiative transfer*, Cambridge University Press, 1960, n° 50.
(3) C. FOX, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 99, 1961, p. 285.
(4) I. W. BUSBRIDGE, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 105, 1962, p. 112.

(*Institut Blaise Pascal,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces harmoniques compacts.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Démonstration d'une conjecture de Lichnerowicz : une variété riemannienne compacte complètement harmonique est localement symétrique.

1. $V_n$ est une variété connexe de dimension $n$, analytique réelle, munie d'une métrique elliptique $g$. L'élément de volume en $x$ est noté $\eta(x)$, $\Delta = -\nabla^\alpha \nabla_\alpha$ est le laplacien sur les fonctions $C^2$ définies sur $V_n$ et à valeurs réelles.

Si $V_n$ est compacte, on définit pour ces fonctions un produit scalaire global par

$$\langle f, g \rangle = \int_{V_n} f(x)\, g(x)\, \eta(x).$$

2. Théorème. — *Soit* $V_n$ *une variété compacte, simplement connexe et complètement harmonique, alors elle est symétrique.*

*Preuve.* — Soit $x_0 \in V_n$, d'après Allamigeon [1] les géodésiques issues de $x_0$ sont fermées et d'égale longueur $2L$, et les arcs géodésiques de longueur inférieure à $L$ ne portent pas de points conjugués. Il en résulte que la symétrie $S_{x_0}$ par rapport à $x_0$ est définie globalement sur $V_n$ : si $x$ appartient au résiduel de $x_0$, $S_{x_0}x = x$; si $x$ n'appartient pas au résiduel, $S_{x_0}x$ est le symétrique de $x$ par rapport à $x_0$ sur la géodésique $x_0 x$.

Soit $f$ une fonction propre de $\Delta$

$$(\Delta f)(x) = \lambda f(x). \tag{1}$$

Si $N(x, y)$ est la solution élémentaire de $\Delta$,

$$\Delta_x N(x, y) = \delta_x(y),$$

on a

$$\langle N(x, y), (\Delta f)(x) \rangle = f(y). \tag{2}$$

(1) et (2) entraînent

$$\lambda \langle N(x, y), f(x) \rangle = f(y). \tag{3}$$

Dans (3) posons $x = S_y z$, et remarquons que, d'après Lichnerowicz [2], $\eta(S_y z) = \eta(z)$, que d'après Allamigeon [1], $N(x, y)$ ne dépendant que de la distance de $x$ à $y$,

$$N(S_y z, y) = N(z, y).$$

Il vient

$$f(y) = \lambda \int_{V_n} N(S_y z, y)\, f(S_y z)\, \eta(S_y z) = \lambda \int_{V_n} N(z, y)\, f(S_y z)\, \eta(z),$$

soit

$$\lambda \langle N(x, y), f(S_y x) \rangle = f(y). \tag{4}$$

Soit $h(y)$ une fonction propre de $\Delta$

$$(\Delta h)(y) = \mu h(y); \qquad \text{si } \mu \neq \lambda, \quad \langle f, h \rangle = 0.$$

On tire alors de (4)

$$\lambda \langle\langle N(x, y), f(S_y x) \rangle, h(y) \rangle = \langle f, h \rangle = 0.$$

Mais au voisinage de $y$, $N(x, y) = O(s^{2-n})$, où $s$ est la distance de $x$ à $y$ [1]. L'intégrale $\langle N(x, y), f(S_y x) \rangle$ est donc uniformément convergente en $y$ sur $V_n$ et le théorème de Fubini donne

$$\langle\langle N(x, y), f(S_y x) \rangle, h(y) \rangle = \langle\langle N(x, y), h(y) \rangle, f(S_y x) \rangle.$$

Par suite,

$$\langle\langle N(x, y), h(y) \rangle, f(S_y x) \rangle = 0.$$

Mais la relation (3) appliquée à $h(y)$ donne, en remarquant que $N(x, y) = N(y, x)$,

$$\mu \langle N(x, y), h(y) \rangle = h(x),$$

d'où

$$\langle h(x), f(S_y x) \rangle = 0.$$

La fonction $f(S_y x)$ est donc orthogonale à l'ensemble E des fonctions propres de valeurs propres distinctes de $\lambda$.

Comme la métrique est elliptique, on sait que

$$E \oplus \{f, \Delta f = \lambda f\}$$

est dense dans l'espace des fonctions définies sur $V_n$. Par suite,

$$f(S_y x) \in \{f, \Delta f = \lambda f\} \qquad \text{et} \qquad (\Delta f)(S_y x) = \lambda f(S_y x).$$

En posant $\bar{g}(x) = g(S_y x)$, et en désignant par $\bar{\Delta}$ le laplacien de $\bar{g}$, cela signifie que

$$(\bar{\Delta} f)(x) = \lambda f(x).$$

Avec (1), on a donc, pour toutes les fonctions propres,

$$(\bar{\Delta} - \Delta) f = 0.$$

Mais on sait faire correspondre [3] à toute fonction $F(x)$ de classe $C^2$, une suite de combinaisons linéaires finies de fonctions propres de $\Delta$ convergeant uniformément vers F, la même propriété valant pour les dérivées partielles d'ordre $\leq 2$. Par suite, pour toute fonction F de classe $C^2$,

$$(\bar{\Delta} - \Delta) F = 0. \tag{5}$$

Soit $x$ un point arbitraire de $V_n$, $(x^\alpha)$ un système de coordonnées normales en $x$ au sens de $g$, X un vecteur arbitraire en $x$. Prenons $F = 1/2\,(X_\alpha x^\alpha)^2$, on a

$$(\partial_\alpha F)(x) = 0, \qquad (\partial_{\alpha\beta} F)(x) = X_\alpha X_\beta.$$

Au point $x$, (5) s'écrit donc

$$\bar{g}(X, X) = g(X, X).$$

Comme $x$ et X sont arbitraires $g = \bar{g}$, c'est-à-dire $g(x) = g(S_y x)$ pour tout $y$ de $V_n$, $V_n$ est donc symétrique.

3. Corollaire. — *Soit* $V_n$ *une variété connexe, analytique réelle, munie d'une métrique elliptique g, et complètement harmonique. Si* $V_n$ *est compacte et à groupe de Poincaré fini, ou si* $V_n$ *est complète et à scalaire de courbure positif, elle est localement symétrique.*

*Preuve.* — Puisque $V_n$ est complètement harmonique, elle est d'Einstein ([2]). Si, en outre, $V_n$ est complète, et si le scalaire de courbure est positif, d'après Myers ([4]), le revêtement universel $\tilde{V}_n$ de $V_n$ est compact. C'est aussi le cas si $V_n$ est compact et $\pi_1(V_n)$ fini. La projection canonique $\tilde{V}_n \to V_n$ est localement une isométrie, par suite $\tilde{V}_n$ est complètement harmonique. Comme $\tilde{V}_n$ est compacte et simplement connexe, le théorème précédent montre qu'elle est symétrique. Il en résulte que $V_n$ est localement symétrique.

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) Allamigeon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1093.
([2]) Lichnerowicz, *Bull. Soc. Math.*, 1944, p. 146-168.
([3]) Kolmogoroff, *Math. Ann.*, 108, 1933, p. 149-160.
([4]) Myers, *Duke Math. J.*, 1, 1935, p. 42-43.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Tenseur de structure d'une G-structure dérivée.* Note (*) de M. **Pierre Dazord**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les G-structures dérivées sont une classe de structure définie sur la variété des vecteurs tangents et contenant les structures de Finsler. On définit pour ces structures un tenseur de structure. On en déduit une notion de G-structure régulière : ces G-structures sont d'une façon naturelle des G-structures au sens usuel. Notion de G-structure dérivée intégrable.

1. M désigne une variété différentiable de dimension $n$ sur $\mathbf{R}$, M′ la variété des vecteurs tangents, $\pi$ la fibration $M' \to M$, $\overset{-1}{\pi} T(M)$ l'image réciproque par $\pi$ du fibré tangent à M, $E(L_n)$ le fibré des repères linéaires de M, $\overset{-1}{\pi} E(L_n)$ son image réciproque par $\pi$. F désigne un espace vectoriel de dimension $n$ sur $\mathbf{R}$. $GL(n, \mathbf{R})$ est identifié à l'une de ses représentations $L_n$ dans F. Tous les groupes de Lie qui interviennent sont des sous-groupes de $L_n$.

*Définition* 1. — On appelle G-structure dérivée la donnée sur M′ d'un G-sous-espace fibré principal de $\overset{-1}{\pi} E(L_n)$ : $\varepsilon(G) \xrightarrow{\rho} M'$. $\varepsilon(G)$ s'appelle espace des repères adaptés à la G-structure dérivée.

$\varepsilon(G)$ est muni canoniquement d'une 1-forme $\alpha$ de type vectoriel, de rang maximal à valeurs dans F. Ceci traduit le fait que le modelé de F sur $\varepsilon(G)$ est isomorphe à $\overset{-1}{\pi} T(M)$.

Réciproquement, la donnée d'un espace fibré principal $\varepsilon(G) \xrightarrow{\rho} M'$, $G \subset L_n$, muni d'une 1-forme $\alpha$ à valeurs dans F telle que X étant un vecteur tangent à $\varepsilon(G)$, $\pi\rho(X) = 0 \Leftrightarrow \alpha(X) = 0$ permet de plonger par un homomorphisme $\varepsilon(G)$ dans $\overset{-1}{\pi} E(L_n)$ (²).

2. Tenseur de structure. — M′ variété tangente est munie canoniquement d'un (1, 1) tenseur $\mathcal{J}$ qui, en coordonnées naturelles $(x^i, v^i)$, est tel que

$$\mathcal{J}(\xi) = \xi^i \frac{\partial}{\partial v^i} \quad \text{si} \quad \xi = \xi^i \frac{\partial}{\partial x^i} + \xi^{i*} \frac{\partial}{\partial v^i}.$$

Soit H un élément de connexion (¹) en $z \subset \varepsilon(G)$. Posons $\mathcal{H} = H \cap \overset{-1}{\alpha}(0)$. $\mathcal{J}$ induit dans H une application linéaire $\mathcal{J}_H : H \to \mathcal{H}$ définie par $\rho\mathcal{J}_H = \mathcal{J}\rho$.

De la relation

$$(1) \qquad \alpha(X) = 0 \Rightarrow \mathcal{J}_H(X) = 0$$

et de

$$(2) \qquad \alpha(Y) = \alpha(X) = 0 \Rightarrow i(X)\, i(Y)\, d\alpha = 0,$$

on déduit que $d\alpha(X \wedge \mathcal{J}_H Y)$, $X \in H$, $Y \in H$ ne dépend que de $\alpha(X) = u$, $\alpha(Y) = v$.

*Définition* 2. — On appelle tenseur de torsion de H, l'élément $T_H \in F \otimes F^* \otimes F^*$ défini par $T_H(u \otimes v) = d\alpha(X \wedge \mathcal{J}_H Y)$ X (resp. Y) vérifiant $X \in H$ (resp $Y \in H$) et $\alpha(X) = u$ [resp. $\alpha(Y) = v$].

Les relations (1) et (2) permettent de montrer :

LEMME 1. — $T_H$ *ne dépend en fait que de* $\mathcal{H} = H \cap \overset{-1}{\alpha}(0)$, i. e. :

$$H' \cap \overset{-1}{\alpha}(0) = H \cap \overset{-1}{\alpha}(0) = \mathcal{H} \quad \textit{entraîne} \quad T_H = T_{H'}.$$

Soient alors H et H′ deux éléments de connexion en $z$ et $\mathcal{H} = H \cap \overset{-1}{\alpha}(0)$, $\mathcal{H}' = H' \cap \overset{-1}{\alpha}(0)$. Soit $\mathcal{S}$ un supplémentaire de $\overset{-1}{\alpha}(0)$ et $H$ (resp $H'$) l'élément de connexion engendré par $\mathcal{S}$ et $\mathcal{H}$ (resp. $\mathcal{H}'$).

Soient $u$, $v \in F$ et $X \in S$, $Y \in S$, $\alpha(X) = u$, $\alpha(Y) = v$,

$$(T_{H'} - T_H)(u \otimes v) = d\alpha(X \wedge \mathcal{J}_{H'} Y - X \wedge \mathcal{J}_H Y) \quad \text{(Lemme 1)}$$

$(1) \Rightarrow \mathcal{J}_{H'} Y - \mathcal{J}_H Y$ est vertical en $z$. Soit $\mathcal{S}_{\mathcal{H}',\mathcal{H}}(v)$ l'élément de l'algèbre de Lie $G$ de $G$ qu'il engendre. $\mathcal{S}_{\mathcal{H}',\mathcal{H}}(v)$ ne dépend que de $\mathcal{H}'$, $\mathcal{H}$ et $v$.

$(T_{H'} - T_H)(u \otimes v) = \mathcal{S}_{\mathcal{H}',\mathcal{H}}(v).u$ le point désignant l'action de G dans F. On en déduit $T_{H'} - T_H \in \text{Hom}(G, F)$.

Soit $P = F \otimes F^* \otimes F^*/\text{Hom}(G, F)$, $\psi : F \oplus F^* \otimes F^* \to P$.

On en déduit $\forall H$, $\psi T_H = T$.

THÉORÈME. — *Sur l'espace* $\varepsilon(G)$ *des repères adaptés à une* G-*structure dérivée se trouve défini un tenseur* T *à valeurs dans* $P = F \otimes F^* \otimes F^*/\text{Hom}(G, F)$ *tensoriel pour la représentation naturelle de* G *dans* P. $\forall$H *élément de connexion* $\psi T_H = T$. *Réciproquement si* $\tau$ *est un tenseur sur* $\varepsilon(G)$ *à valeurs dans* $F \otimes F^* \otimes F^*$ *et tel que* $\psi\tau = T$, *il existe une infinité de connexions* H *telles que* $T_H = \tau$, *ces connexions rencontrent* $\overset{-1}{\alpha}(0)$ *suivant le même sous-espace* $\mathcal{H}$ *qui ne dépend que de* $\tau$.

COROLLAIRE. — *Supposons que* Hom $(G, F)$ *admette dans* $F \otimes F^* \otimes F^*$ *un supplémentaire* W *invariant par* G. W *détermine une classe de connexions qui rencontrent* $\overset{-1}{\alpha}(0)$ *suivant un même sous-espace* $\mathcal{H}$ *qui ne dépend que de* W *par la relation* : $T_H \in W$.

Identifions alors T à son relevé $T^W$ dans W. On a $T_H = T^W$.

*Définition* 3. — Ces connexions sont dites adaptées à la structure dérivée.

3. G-STRUCTURE DÉRIVÉE RÉGULIÈRE [(1), (5)]. — Considérons une G-structure qui vérifie les hypothèses du corollaire et notons $T^{(W)} = T$ par abus de notation

$$T(u \otimes v) = T^i_{jk} u^j v^k.$$

Soit V le tenseur canonique sur $\varepsilon(G)$ correspondant à la section $(x^i, v^i) \to v^i$ de $\overset{-1}{\pi}T(M) \to M'$. Posons $L^i_k = \delta^i_k - T^i_{jk} V^j$. L est un tenseur sur $\varepsilon(G)$ à valeurs dans $F \otimes F^*$.

*Définition* 4. — Une G-structure dérivée est régulière si $\det L \neq 0$. Soit H une connexion adaptée. Posons $\beta_H = \overset{-1}{L}\,\nabla_H V$.

$$\beta_H(\mathcal{J}_H(x)) = \alpha(x); \qquad \alpha(X) = \beta(X) = 0 \Rightarrow X \text{ vertical}.$$

Proposition 1. — *Toute connexion adaptée à une* G-*structure dérivée régulière permet de plonger* $\varepsilon$ (G) *dans l'espace des repères adaptés à la structure tangente naturelle de* M'. $\varepsilon$ (G) *est alors un espace de repères au sens usuel sur* M'.

On a alors

$$\nabla_H\alpha = S\alpha \wedge \alpha + T\alpha \wedge \beta.$$

4. G-structure dérivée intégrable. — Soit $\partial$ l'opération anti-symétrisation

$$F \otimes F^* \otimes F^* \to F \otimes F^* \wedge F^*$$

$\tilde{\partial}$ l'opération déduite de

$$P \to F \otimes F^* \wedge F^*/\partial \operatorname{Hom}(G, F).$$

*Définition* 5. — Une G-structure dérivée est intégrable si $\tilde{\partial} T = 0$.

Cette définition se justifie ainsi : Supposons que $\alpha^i = \dot{d}\psi^i$, $\psi^i$ étant $n$ fonctions locales sur M', $\dot{d}$ la différentielle au sens de Klein ([3]), alors $\tilde{\partial} T = 0$.

Proposition 2. — *Si* $\tilde{\partial} T = 0$ *il existe des connexions* H *telles que* $T^i_{H\,jk} = T^i_{H\,kj}$.

Elles rencontrent $\overset{-1}{\alpha}(0)$ suivant un même sous-espace si $g^{(1)} = 0$ où $g^{(1)}$ est la première algèbre déduite de $G$ au sens de Matsuhima ([2]).

Si $G = O(n)$, $\partial \operatorname{Hom}(G, F) = F \otimes F^* \wedge F^* \Rightarrow \tilde{\partial} T = 0$. De plus $g^{(1)} = 0$.

Proposition 3. — *Une* O ($n$)-*structure dérivée est intégrable. Elle est munie d'une famille* H *de connexions qui rencontrent* $\overset{-1}{\alpha}(0)$ *suivant le même sous-espace* $\mathcal{H}$ *défini par* $T^i_{jk} = T^i_{kj}$.

5. G-structure de direction ([5]).

*Définition* 6. — Une G-structure de direction est une G-structure dérivée invariante par l'action naturelle du groupe $\mathbf{R}^*$ ($\mathbf{R} - \{0\}$ multiplicatif) dans M'.

Sous les hypothèses du corollaire : $T^i_{jk} V^k = 0$, toute G-structure de direction intégrable est régulière et $L = I$.

6. Cas particulier $G = O(n)$. — Soit $\mathcal{M}$ le sous-espace de $L_n$ formé des matrices symétriques : $\mathcal{M} \oplus G = L_n$. $\mathcal{M}$ étant invariant par G, on en déduit qu'il existe une seule classe de connexions telles que $T \in \mathcal{M} \otimes F^*$ i. e. $T^i_{jk} = T^j_{ik}$.

Supposons que parmi les connexions adaptées ($T_H \in \mathcal{M} \otimes F^*$) il existe une connexion H $\partial T_H = 0$ : i. e. que la classe des connexions adaptées

s'identifie à la classe des connexions adaptée à la $O(n)$-structure considérée comme structure intégrable. Cela est équivalent à $T \in S^3(F^*)$ (après identification de $F$ à $F^*$). Si cette structure est une structure de direction cela est équivalent à la donnée d'une fonction $> 0$ $\mathcal{C}\, M' \to \mathbf{R}$ définissant un problème positivement régulier de calcul des variations.

Proposition 4. — *Les structures de Finsler sont caractérisées parmi les $O(n)$-structures de direction par* $T \in S^3(F^*)$.

(*) Séance du 2 mars 1964.


(1) H. Akbar-Zadeh, *Thèse Ann. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 80, 1963, p. 1 à 79.

(2) D. Bernard, *Thèse Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 10, 1960, p. 153-273.

(3) J. Klein, *Thèse Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 12, 1962, p. 1-124.

(4) A. Lichnerowicz, *Théorie Globale des Connexions et des Groupes d'holonomie*. Dunod, Paris.

(5) A. Lichnérovicz, *Les espaces de Finsler*, Cours du Collège de France, 1959-1960.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces de Finsler complets à courbure de Ricci positive.* Note (*) de M^lle **Fatma Moalla**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Généralisation des théorèmes de Myers (1) aux espaces de Finsler complets, la géométrie différentielle adoptée pour ces espaces étant la théorie édifiée par Cartan.

1. Théorème 1. — *Dans un espace de Finsler* F *de classe* C (3) *dont la courbure de Ricci est en tout point et en toute direction* $\geqq e^2 > 0$ ($e^2$ constante), *il n'existe pas d'arc géodésique minimal de longueur* $\geqq \pi (n-1)^{1/2} e^{-1}$, *n étant la dimension de* F.

*Démonstration.* — Soit OA une courbe de classe $C^1$, d'extrémités fixées O et A, paramétrisée par la longueur d'arc $s$. Soit I l'intégrale donnant sa longueur

$$I = \int_0^a \mathcal{L}(x, x')\, ds,$$

$$\delta I = \int_0^a \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x^i} - \frac{d}{ds}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x'^i}\right) \delta x^i\, ds,$$

$$\delta I = -\int_0^a g_{ij} \frac{\overline{\omega}^j(d)}{ds}\, \delta x^i\, ds,$$

où $g_{ij}$ est le tenseur métrique, et $\overline{\omega}^j(d)$ est la différentielle absolue $Dl^j$ du vecteur unitaire tangent $l^j$ dans la connexion de Cartan (2).

Comme dét $(g_{ij}) \neq 0$, le long d'une extrémale $\overline{\omega}^j(d)$ est nulle. Évaluons la variation seconde le long d'une extrémale

$$\delta^2 I = -\int_0^a g_{ij} \frac{\delta\overline{\omega}^j(d)}{ds}\, \delta x^i\, ds.$$

Pour calculer $\delta\overline{\omega}^j(d)$ on part de la formule (3)

$$-(d\overline{\omega}^j(\delta) - \delta\overline{\omega}^j(d)) + (\overline{\omega}^k(d)\,\omega_k^j(\delta) - \overline{\omega}^k(\delta)\,\omega_k^j(d))$$
$$= l^m P_m{}^j{}_{hk}(dx^h\,\overline{\omega}^k(\delta) - \delta x^h\,\overline{\omega}^k(d)) + l^p R_p{}^j{}_{hk}\, dx^h\, dx^k.$$

Soit $d$ relatif au déplacement le long de l'extrémale de départ paramétrisée par $s$ :

$$dx^h = l^h\, ds, \qquad \overline{\omega}^h(d) = 0.$$

Soit $\delta$ relatif au passage de l'extrémale de départ à une autre courbe $\mathcal{L}$ de classe $C^1$ d'extrémités O et A. $\eta^i$ étant le vecteur infinitésimal joignant un point M de l'extrémale à un point M' de $\mathcal{L}$, on a

$$\delta x^i = \eta^i, \qquad \eta^i(0) = \eta^i(a) = 0.$$

Appelons $\beta^i$ les composantes de la rotation subie par l'élément tangent en M à l'extrémale quand on passe à l'élément tangent en M' à $\mathcal{L}$. On a (4)

$$\overline{\omega}^i(\delta) = \beta^i = \frac{D\eta^i}{ds}$$

et la formule précédente s'écrit

$$-(d\beta^j - \delta\overline{\omega}^j(d)) - \beta^k\omega^j_k(d) = l^m \mathrm{P}_m{}^j{}_{kh} l^h \beta^k\, ds + l^p \mathrm{R}_p{}^j{}_{hk} l^h \eta^k\, ds.$$

Mais, d'après une propriété du tenseur $\mathrm{P}_m{}^j{}_{kh}$, on a

$$\mathrm{P}_m{}^j{}_{kh} l^h = 0,$$

d'où

$$\delta\overline{\omega}^j(d) = \frac{\mathrm{D}^2\eta^j}{ds^2} + \mathrm{R}_p{}^j{}_{hk} l^p l^h \eta^k\, ds,$$

d'où

$$\delta^2 \mathrm{I} = -\int_0^a \left(\eta_j \frac{\mathrm{D}^2\eta^j}{ds^2} + \mathrm{R}_{ijkl} l^i \eta^j l^k \eta^l\right) ds.$$

Cette relation est analogue à celle qu'on obtient en géométrie riemannienne. Dans la théorie de Berwald, qui utilise un autre transport parallèle, on aboutit à une expression moins simple de $\delta^2 \mathrm{I}$. En introduisant le vecteur unité $\mu^i$ porté par $\eta^i$ on trouve

$$\delta^2 \mathrm{I} = -\int_0^a (\eta\eta'' + \mathrm{R}_{ijkl} l^i \eta^j l^k \eta^l - \eta^2 \overline{\mu}^2)\, ds,$$

où

$$\eta^2 = g_{ij}(x, l)\, \eta^i \eta^j, \qquad \overline{\mu}^2 = g_{ij}(x, l)\left(\frac{\mathrm{D}\mu^i}{ds}\right)\left(\frac{\mathrm{D}\mu^j}{ds}\right).$$

Sans diminuer à la généralité, on peut imposer à $\mu^i$ un déplacement parallèle, ce qui entraînera que l'angle de $\eta^i$ et de $l^i$ restera constant au cours du déplacement. Dans ces conditions,

$$\delta^2 \mathrm{I} = -\int_0^a (\eta\eta'' + \eta^2 \mathrm{R}_{ijkl} l^i \mu^j l^k \mu^l)\, ds.$$

On pourra aussi supposer cet angle initialement droit.

En désignant par $e$ une constante positive, par $n$ la dimension de l'espace, prenons

$$a = \pi (n-1)^{\frac{1}{2}} e^{-1}, \qquad \eta(s) = \sin\left(e(n-1)^{-\frac{1}{2}} s\right),$$

d'où

$$\eta(0) = \eta(a) = 0, \qquad \eta^2 > 0 \quad \text{pour } 0 < s < a, \qquad \eta'' = -\frac{e^2}{n-1}\eta;$$

$$\delta^2 \mathrm{I} = +\int_0^a \eta^2 \left(\frac{e^2}{n-1} - \mathrm{R}_{ijkl} l^i \mu^j l^k \mu^l\right) ds;$$

$\delta^2 \mathrm{I}$ doit être évaluée pour $n-1$ variations arbitraires

$$\eta^i_{(1)}(s), \quad \eta^i_{(2)}(s), \quad \ldots, \quad \eta^i_{(n-1)}(s),$$

non identiquement nulles, de classe $\mathrm{C}^1$ et s'annulant en $s = 0$ et $s = a$. $\delta^2 \mathrm{I}$ doit être positive pour tous ces $\eta^i$ à moins que l'arc OA d'extrémale contienne des points conjugués à O (éventuellement le point A).

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

Considérons un ensemble de $n-1$ vecteurs $\mu^i_{(1)}, \mu^i_{(2)}, \ldots, \mu^i_{(n-1)}$ orthogonaux et orthogonaux à $l^i$. Désignons $l^i$ par $\mu^i_{(n)}$. On a

$$g_{ij}(x, l)\,\mu^i_{(r)}\mu^j_{(s)} = \delta_{rs} \quad\Rightarrow\quad g^{ij}(x, l) = \sum_{r=1}^{n} \mu^i_{(r)}\mu^j_{(r)}.$$

Posons

$$K_{nr} = R_{ijkl}\,\mu^i_{(n)}\mu^j_{(r)}\mu^k_{(n)}\mu^l_{(r)} \quad\Rightarrow\quad \sum_{r=1}^{n} K_{nr} = R_{ijkl}\,\mu^i_{(n)}\mu^k_{(n)}g^{jl}.$$

Mais

$$g^{jm}(xl)\,R_{ijkm}(x, l) = R_{ik}(x, l).$$

Pour simplifier les notations, on écrira $R_{ik}$, et comme $K_{nn} = 0$, on a

$$\sum_{r=1}^{n-1} K_{nr} = R_{ik}\,\mu^i_{(n)}\mu^k_{(n)}.$$

Remplaçons dans $\delta^2 I$, $\eta^k$ par $\eta^k_{(r)} = \eta\mu^k_{(r)}$ et appelons $J(\eta_{(r)})$ le premier membre

$$J(\eta_{(r)}) = \int_0^a \eta^2\left(\frac{e^2}{n-1} - R_{ijkl}\,\mu^i_{(n)}\mu^j_{(r)}\mu^k_{(n)}\mu^l_{(r)}\right) ds.$$

En prenant $\eta^i_{(1)}(s), \eta^i_{(2)}(s), \ldots, \eta^i_{(n-1)}(s)$ tous de même module $\eta$, orthogonaux et orthogonaux à $l^i$, on obtient

$$\sum_{r=1}^{n-1} J(\eta_{(r)}) = \int_0^a \eta^2\,(e^2 - R_{ik}\,\mu^i_{(n)}\mu^k_{(n)})\, ds.$$

Supposons la courbure de Ricci en tout point et par rapport à toute direction $\geqq e^2 > 0$ [on entend par « toute direction », toute direction $\dot{x}$ figurant dans $\mathcal{L}(x, \dot{x})$ au moyen de laquelle s'expriment $R_{ijkl}(x\,\dot{x})$ et $g^{ik}(x\,\dot{x})\,R_{ijkl}(x\,\dot{x})$]. Alors

$$\sum_{r=1}^{n-1} J(\eta_{(r)}) \leqq 0.$$

Donc au moins pour une valeur de $r$, $J(\eta_{(r)}) \leqq 0 \Rightarrow$ OA contient des points conjugués. Donc tout arc de longueur $\geqq \pi\,(n-1)^{1/2}\,e^{-1}$ n'est pas minimal.

2. Application aux espaces de Finsler complets. — Supposons F complet. D'après le théorème de Hopf-Rinow qui s'applique aux espaces de Finsler complets ([5]), deux points quelconques de F peuvent être joints par un arc de géodésique de longueur égale à leur distance. D'après le théorème précédent, il en résulte que la distance de deux points quelconques de F est $\leqq a$. En utilisant à nouveau le théorème de Hopf-Rinow, il en résulte que F est compact. D'où une généralisation des théorèmes de Myers.

THÉORÈME 2. — *Un espace de Finsler complet, de dimension n, et dont la courbure de Ricci est en tout point et en toute direction* $\geqq e^2 > 0$ *est fermé et a un diamètre* $\leqq \pi (n - 1)^{1/2} e^{-1}$.

Il est clair que ces résultats s'appliquent aussi à l'espace universel de recouvrement $\bar{F}$ de F. Il en résulte que :

COROLLAIRE 1. — *L'espace universel de recouvrement d'un espace de Finsler complet* F *à courbure de Ricci* $\geqq e^2 > 0$ *est compact, et le groupe fondamental* $\pi_1$ *de* F *est fini.*

COROLLAIRE 2. — *Le premier membre de Betti d'un espace de Finsler à courbure de Ricci* $> 0$ *est nul.*

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) S. B. MYERS, *Duke Math. J.*, 8, 1941, p. 401.

(2) CARTAN, *Les espaces de Finsler* (*Act. scient. ind.*, 79, p. 14 et 17).

(3) *Ibid.*, p. 38.

(4) *Ibid.*, p. 39 et 40; *voir* formule (46).

(5) F. MOALLA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2251.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur les solutions périodiques de l'équation de Cherwell-Wright.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Léopold Escande.

On montre que les solutions périodiques de l'équation de Cherwell-Wright forment une famille continue de courbes.

Dans une Note précédente [1] nous avons résumé les principales propriétés des solutions de l'équation différentielle-fonctionnelle

$$\dot{x}(t) = -\alpha[1 + x(t)]\, x(t-1) \qquad (\alpha > 0), \tag{1}$$

qui est équivalente à celle de Cherwell-Wright [2]. Nous avons montré que les solutions périodiques presque sinusoïdales connues de (1) ne peuvent être déterminées ni par la méthode de l'équivalent harmonique ni par celle du petit paramètre de Poincaré [1].

Afin d'étudier la nature de ces solutions périodiques, représentons les résultats connus pour des valeurs de $t$, éloignées de la valeur initiale $t_0$, dans le « plan de phase » $(\dot{x}, x)$, Notons que, pour une équation diffé-

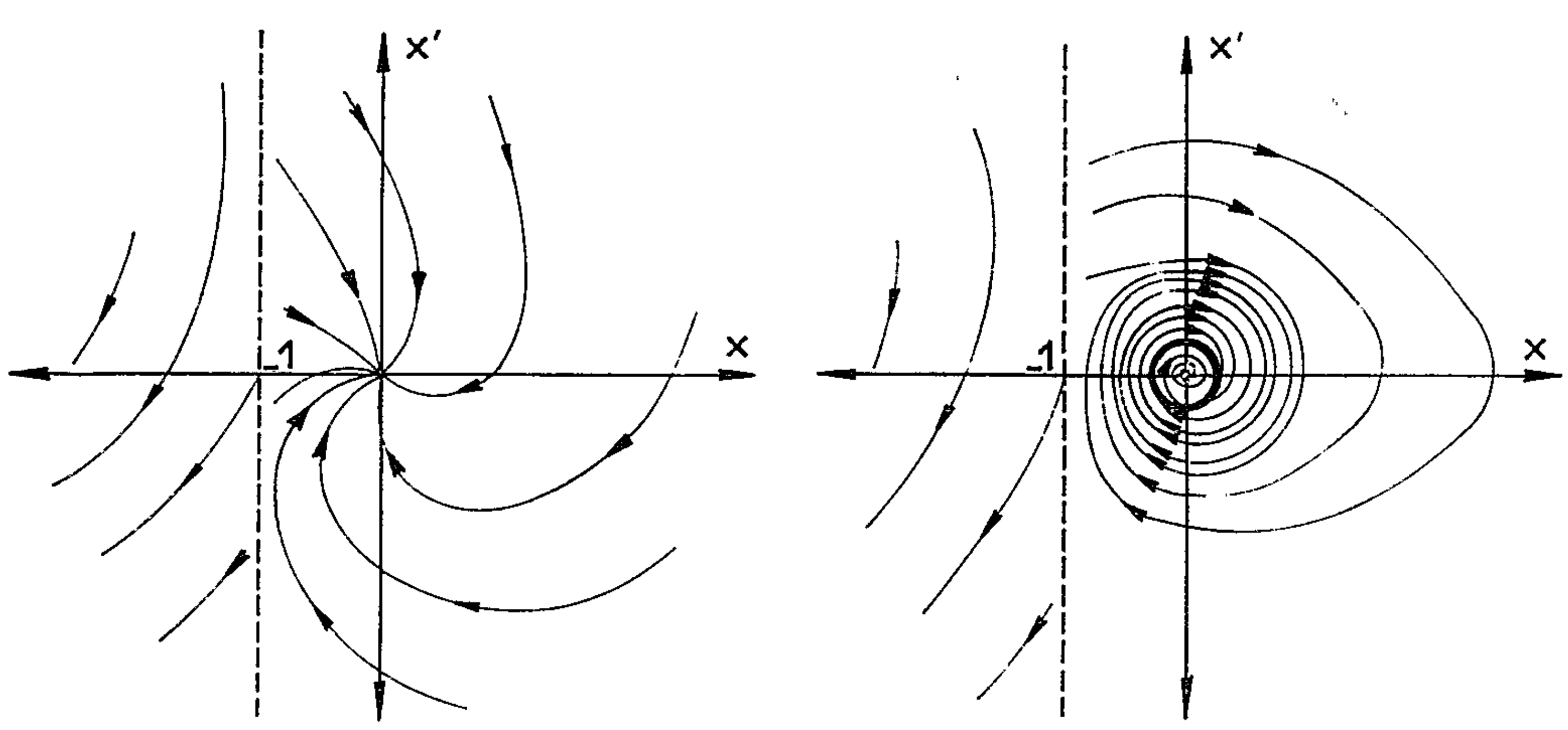



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — $x'(t) = -\alpha[1 + x(t)]\, x(t-1)$, $\quad 0 < \alpha < \frac{1}{e}$.

Fig. 2. — $x'(t) = -\alpha[1 + x(t)]\, x(t-1)$, $\quad \frac{1}{e} < \alpha < \frac{\pi}{2}$.

rentielle-fonctionnelle telle que (1), le plan de phase $(\dot{x}, x)$ n'a pas la même signification et utilité que pour une équation différentielle ordinaire d'ordre 2, car les « conditions initiales » de (1) n'apparaissent pas dans ce plan de phase. En plus, l'équation des trajectoires n'a pas nécessairement un ordre différentiel inférieur à celui de (1).

Ce plan de phase fournit cependant une manière très commode pour caractériser l'aspect qualitatif des solutions de (1) pour $t$ suffisamment grand, et permet ainsi de suivre plus facilement l'évolution de ces solutions.

Pour $0 < \alpha < 1/e$ et $1/e < \alpha < \pi/2$ le « portrait de phase » des solutions de (1) apparaît sur les figures 1 et 2, respectivement. Nous constatons que la « droite séparatrice » $x = -1$, qui correspond à la solution constante $x(t) = -1$ de (1), constitue, par rapport à ce qu'on rencontre dans l'étude des équations différentielles ordinaires, une singularité essentiellement différente. A la solution constante $x(t) = 0$ de (1) correspond cependant un point singulier de la même nature que dans le cas des équations différentielles ordinaires. Ce point, se trouvant à l'origine du plan de phase $(\dot{x}, x)$, est un nœud stable lorsque $0 < \alpha < 1/e$ et un foyer stable lorsque $1/e < \alpha < \pi/2$.

Considérons maintenant l'équation un peu plus générale

$$\dot{x}(t) = -\alpha\{1 + b\,x(t) + c\,x^2(t)\}\,x(t-1) \qquad (x > 0), \tag{2}$$

où $b$ et $c$ sont des constantes réelles. D'après Jones [2], cette équation admet aussi des solutions périodiques, dont la période T est égale à 4 et dont la forme est presque sinusoïdale lorsque

$$0 < \alpha - \frac{\pi}{2} \ll 1, \qquad b = 0 \qquad \text{et} \qquad c = -1.$$

Essayons de déterminer ces solutions périodiques au moyen de la méthode du petit paramètre de Poincaré, en posant

$$\begin{cases} \alpha = \dfrac{\pi}{2} + \mu\alpha \qquad c_0 = \mu c, \qquad x(t) = \mu\,u(t), \qquad \dot{u}(0) = 0, \\ \alpha t = \tau \displaystyle\sum_{i=0}^{\infty} h_i \mu^i, \qquad u(t) = \displaystyle\sum_{i=0}^{\infty} u_i(\tau)\,\mu^i, \end{cases} \tag{3}$$

où les $h_i$ sont des constantes indéterminées et $\mu > 0$ joue le rôle du petit paramètre. Après substitution dans (2), on obtient un système d'équations linéaires soluble de proche en proche.

A partir de l'approximation d'ordre zéro

$$\dot{u}_0(\tau) + h_0 u_0\left(\tau - \frac{\pi}{2h_0}\right) = 0, \tag{4}$$

on déduit $h_0 = 1$ et $u_0(\tau) = \mathrm{A}\cos\tau$, A étant une constante positive à déterminer. Afin que la solution de la « première » approximation

$$\begin{aligned} \dot{u}_1(\tau) + u_1\left(\tau - \frac{\pi}{2}\right) &= -u_0\left(\tau - \frac{\pi}{2}\right)[h_1 + b\,u_0(\tau) + c_0\,u_0^2(\tau)] - \left(\frac{\pi}{2}h_1 - a\right)\dot{u}_0\left(\tau - \frac{\pi}{2}\right) \\ &= -\left(h_1 + \frac{1}{4}c_0\mathrm{A}^2\right)\mathrm{A}\sin\tau - \left(\frac{\pi}{2}h_1 - a\right)\mathrm{A}\cos\tau \\ &\quad - \frac{1}{2}b\mathrm{A}^2\sin 2\tau - \frac{1}{4}c_0\mathrm{A}^3\sin 3\tau \end{aligned} \tag{5}$$

puisse être périodique, il faut avoir simultanément

$$(6)\qquad \frac{\pi}{2} h_1 - a = 0 \quad \text{et} \quad \left(h_1 + \frac{1}{4} c_0 A^2\right) A = 0.$$

Les équations (6) sont satisfaites par

$$(7)\qquad h_1 = \frac{2a}{\pi}, \qquad A = \sqrt{\frac{-8a}{c_0 \pi}}, \qquad a c_0 < 0.$$

Lorsque $0 < |\alpha - (\pi/2)| \ll 1$, la solution périodique de (2) peut donc s'écrire

$$(8)\qquad x(t) = \sqrt{\frac{4(\pi - 2\alpha)}{c\pi}} \cos \alpha t + \dots.$$

Cette solution est évidemment du type de cycle limite dans le plan de phase $(\dot{x}, x)$. Contrairement à ce que signale Jones, la période T de (8) n'est pas constante, mais une fonction continue de $\alpha$

$$(9)\qquad T = \frac{2\pi}{\alpha} \sum_{i=0}^{\infty} h_i \mu^i = \frac{2\pi}{\alpha}\left(1 + \frac{2\alpha - \pi}{\pi} + h_2 \mu^2 + \dots\right) = 4 + \frac{2\pi}{\alpha}(h_2 \mu^2 + \dots).$$

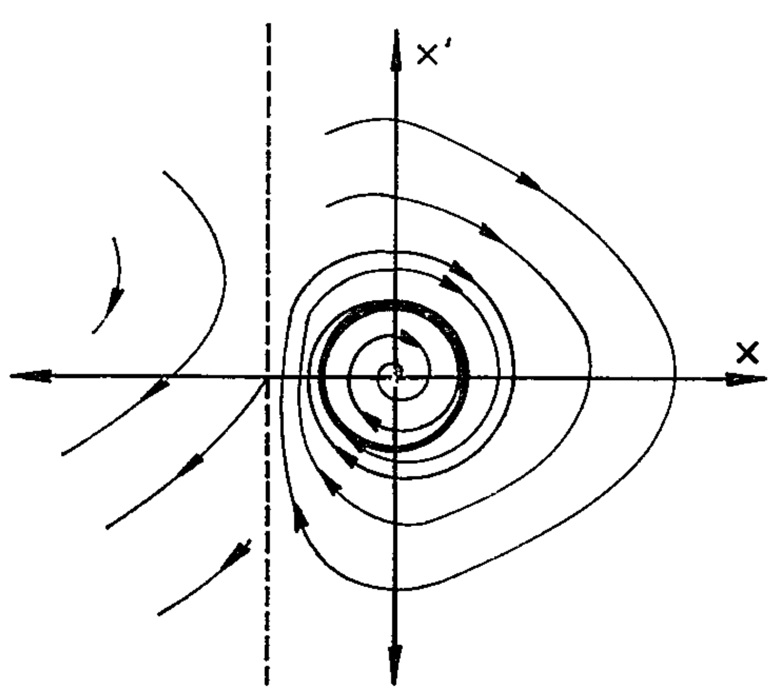



Fig. 3.

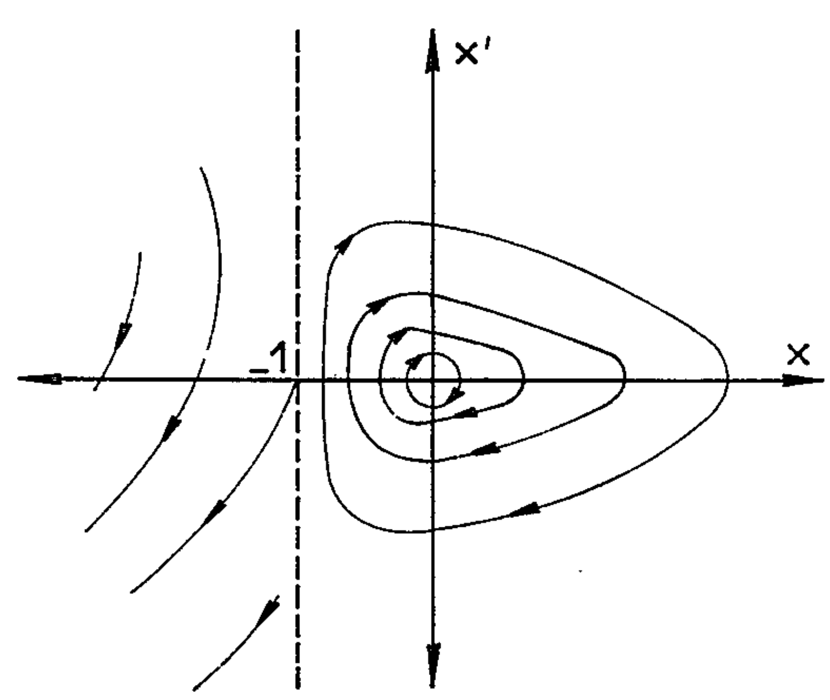



Fig. 4.

Fig. 3. — $x'(t) = -\alpha[1 + x(t) + c\, x^2(t)]\, x(t-1)$, $\quad 0 < \alpha - \frac{\pi}{2} \ll 1$, $\quad 0 < -c \ll 1$.

Fig. 4. — $x'(t) = -\alpha[1 + x(t)]\, x(t-1)$, $\quad 0 < \alpha - \frac{\pi}{2} \ll 1$.

Puisque, pour $c > 0$, $0 < \alpha < \pi/2$ la position d'équilibre $x(t) \equiv 0$ est asymptotiquement stable, la solution périodique (8) est instable au sens de Ljapunov. D'une façon semblable, pour $c < 0$, $\alpha > \pi/2$, la position d'équilibre $x(t) \equiv 0$ est instable tandis que la solution périodique (8) est asymptotiquement stable. Dans ce dernier cas, le portrait de phase est illustré sur la figure 3.

Remarquons qu'au moins lorsque $0 < |\alpha - (\pi/2)| \ll 1$, le comportement des solutions de (2) est radicalement différent pour $c = 0$ et $0 < |c| \ll 1$, car dans le premier cas l'équation (2) se réduit à l'équation (1) pour $b = 1$.

L'équation (1) est donc « non grossière » au sens d'Andronov ([3]), c'est-à-dire les solutions de (1) sont « instables » par rapport à une perturbation qui agit sur la forme de (1), aussi petite que soit cette perturbation.

Rappelons en plus que la méthode du petit paramètre et celle de l'équivalent harmonique échouent nécessairement lorsqu'on a un « problème du centre », c'est-à-dire lorsque l'équation à étudier admet dans le plan de phase $(\dot{x}, x)$ une famille de courbes fermées qui entourent un point singulier-centre.

Combinant nos résultats nous pouvons conclure que l'équation (1) peut être considérée comme un « problème du centre » associé à l'équation (2). Les solutions périodiques de (1) forment donc dans le plan de phase $(\dot{x}, x)$ une famille continue de courbes fermées qui entourent l'origine $\dot{x} = x = 0$ (*fig.* 4). Du point de vue de la mécanique non linéaire, l'équation (1) représente pour $\alpha > \pi/2$ et $x(t) > -1$, un système essentiellement non dissipatif, c'est-à-dire l'énergie communiquée par une source au système pendant le demi-cycle positif se trouve restituée pendant le demi-cycle négatif. Cette conservation « équivalente » d'énergie constitue le mécanisme de limitation d'amplitude pour les solutions périodiques de (1).

Notons pour terminer que l'absence de la dissipation se présente aussi dans l'étude des systèmes non linéaires et non conservatifs décrits par les équations différentielles ordinaires.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) I. Gumowki, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 416.

([2]) C. S. Jones, *International Symposium on Nonlinear Differential Equations and Nonlinear Mechanics*, Academic Press, New York, 1963, p. 105-112.

([3]) A. A. Andronov et L. S. Pontryagin, *Œuvres complètes d'Andronov*, Académie des Sciences, U. S. S. R., Moscou, 1956, p. 184.

(*Laboratoire de Génie électrique*, 2, *rue Camichel, Toulouse* et *Université Laval, Québec, Canada.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Quadratures numériques, fonctions elliptiques et facteur de convergence.* Note (*) de M. **Pierre Barrucand**, présentée par M. Henri Villat.

Présentation d'une méthode d'intégration numérique à convergence rapide de fonctions admettant des singularités et utilisant comme abscisses des fonctions elliptiques. Introduction de la notion de facteur de convergence. Résultats numériques.

On sait que la précision des « formules de quadrature » permettant l'intégration numérique varie considérablement selon la distribution des singularités de l'intégrande sans que des règles précises aient été, semble-t-il, énoncées.

Une formule de quadrature, pour $n+1$ termes, est de la forme

$$I_n = \sum_{m=0}^{m=n} A_{m,n} F(x_{m,n}).$$

Elle est déterminée par les deux matrices des $A_{m,n}$ et des $x_{m,n}$. S'il existe un nombre réel positif $j \leqq 1$ tel que $I = I_n + O(j^{n-\varepsilon(n)})$, et si $j$ ne peut être remplacé par un nombre plus petit, nous dirons que $j$ est le facteur de convergence. En fait, la suite $g(n) = O(j^{-\varepsilon(n)})$ est telle que $\sum g(n) x^n$ ait 1 pour rayon de convergence. Dans certains cas, on ne peut déterminer de nombre $j < 1$, et la convergence, liée à la décroissance des $g(n)$, est médiocre.

Soit maintenant $F(x)$ une fonction analytique *paire*, et n'ayant aucune singularité sur $-1$, $+1$. Supposons d'abord que toutes ses singularités soient réelles; soit $b$ l'abscisse de la singularité la plus rapprochée du point 1, supposée $> 1$, et

$$I = \int_0^1 \frac{F(x)}{\sqrt{1-x^2}}\,dx.$$

Posons $F(x) = R(x)/\sqrt{1-k^2x^2}$, $k$ réel $< 1$; $c = 1/k$.

Par un changement de variable, on a, si $T(u, k) = R[\operatorname{sn}(Ku, k)]$,

$$I = K\int_0^1 T(u, k)\,du;$$

K, K′, $k'$ ayant leurs significations habituelles. Soit, par application de la formule des trapèzes,

$$\text{(A)} \qquad I_n = \frac{K}{n}\sum{}' R\left[\operatorname{sn}\left(\frac{Km}{n}, k\right)\right] = \frac{K}{n}\sum{}' \operatorname{dn}\left(\frac{Km}{n}, k\right) F\left(\operatorname{sn}\frac{Km}{n}\right)$$

$\sum'$ indiquant que les deux termes extrêmes de la sommation doivent être pris pour moitié de leur valeur.

— - -

La fonction *paire* $T(u, k)$ est développable en série de Fourier, $T = \sum_0^{\infty} a(n) \cos \pi n u$ et, par conséquent, $I_n = K \sum_{m=0}^{\infty} a(nm)$, les autres termes s'annulant. Mais on a $a(n) = O(j^{n-\varepsilon(n)})$, le nombre $j$ ne dépendant que de l'ordonnée de la singularité de $T(u, k)$ la plus proche de l'axe réel, ce qui fournit le facteur de convergence.

La fonction T étant paire et doublement périodique, il suffira de considérer son comportement dans le rectangle O, K, $K + iK'$, $iK'$.

Soient $S_1$ l'ensemble des singularités de $R(x)$ d'abscisses $\geqq c$, $S_2$ l'ensemble de celles d'abscisses $< c$, $S_1'$ et $S_2'$ les ensembles correspondants de singularités de T dans ce rectangle; on a

$$\operatorname{sn}(u + iK', k) = [k \operatorname{sn}(u, k)]^{-1} \quad \text{et} \quad \operatorname{sn}(ui + K, k) = [\operatorname{dn}(u, k')]^{-1},$$

$S_1'$ est donc entièrement distribué sur le segment $K'$, $K + iK'$ et $S_2'$ sur le segment K, $K + iK'$. Il est alors facile de déterminer la valeur de $j$ et partant, la rapidité de la convergence de $I_n$. En particulier, si $S_2$ est vide, $j = q = e^{-\pi K'/K}$ puisque la série T converge à l'intérieur de la bande horizontale limitée par les ordonnées $\pm iK'/K$; la convergence est alors généralement très rapide.

On peut supposer au contraire $k = 0$. Alors $S_1$ est vide et

$$I_n = \frac{\pi}{2n} \sum_{m=0}^{n}{}' F\left(\sin \frac{\pi m}{2n}\right).$$

Cette formule est, de fait, signalée par Hildebrand [1] et fournit des résultats *très supérieurs* à celle de Gauss-Tchebychev si $F(x)$ présente des singularités finies même assez éloignées de O, 1 comme on peut le constater aisément.

Si $F(x)$ présentait en plus des singularités imaginaires pures, les singularités correspondantes de T seraient situées sur le segment O, $iK'$ puisque $\operatorname{sn}(ui, k) = i \operatorname{sc}(u, k')$; on aurait donc $j = \exp(-\pi v/K)$; $v = \arg \operatorname{sc}(b', k')$; $b'$ étant la plus petite ordonnée des singularités imaginaires pures. Le cas des singularités complexes se traite de même, mais exige une algèbre assez lourde.

On notera que, dans tous les cas, le choix de $k$ est arbitraire, ce qui évite le calcul des fonctions elliptiques et permet d'utiliser une table standard [2].

Si $F(x)$ avait toutes ses singularités imaginaires, utilisant

$$\arg \operatorname{cn}(x, k) = \int_x^1 \frac{dx}{\sqrt{(1 - x^2)(k'^2 + k^2 x^2)}},$$

on obtiendrait des quadratures

$$(B) \qquad I_n = \frac{A}{n} \sum_{m=0}^{n}{}' R\left[\operatorname{cn}\left(\frac{Km}{n}, k\right)\right],$$

A ne dépendant que de $k$; la théorie est similaire.

Enfin on peut construire des formules de ce type pour les intégrales

$$\int_0^1 F(x)(1-x^2)^{-a}\,dx;\qquad a=\frac{3}{4}\text{ ou }\frac{2}{3}\qquad\text{et}\qquad\int_0^1 F(x)(1-x^2)^{-\frac{1}{2}}\frac{dx}{\sqrt{x}}.$$

Les essais numériques confirment pleinement la remarquable précision des formules de quadratures « elliptiques », bien que ces quadratures ne soient pas « interpolatoires » (ou parce qu'elles ne le sont pas).

Par exemple, si $n=3$, $k=\sqrt{2}/2$, soit

$$I(z)=\int_0^1 [(1-x^2)(1-k^2x^2)(1-k^2\sin^2 zx^2)]^{-\frac{1}{2}}\,dx.$$

| $z$. | Vraie valeur. | Formule (A). | Formule de Hildebrand. | Formule de Tchebychev. |
|---|---|---|---|---|
| 4°....... | 1,855 301 3 | 1,855 301 2 | 1,855 322 8 | 1,781 557 6 |
| 45°....... | 2,002 154 8 | 2,002 154 7 | 2,002 725 36 | 1,907 354 0 |
| 89°....... | 2,221 272 3 | 2,221 272 3 | 2,221 385 5 | 2,037 439 7 |
| 90°....... | 2,221 441 4 | 2,221 441 5 | 2,221 554 8 | 2,037 547 2 |

Avec $n=10$, la formule de Tchebychev serait encore loin de la précision de la formule (A) avec $n=3$.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) F. B. Hildebrand, *Introduction to numerical analysis*, New York, 1956, p. 364.

(2) Spenceley, *Smithsonian elliptic functions tables*, Washington, D. C., 1947.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur les ondes magnétohydrodynamiques dans un fluide en rotation uniforme.* Note (*) de M. **John Carstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

1. Les ondes magnétohydrodynamiques dans un fluide tournant ont été étudiées par plusieurs auteurs; nous renvoyons pour une bibliographie complète à l'excellent livre de M. Chandrasekhar ([1]). Nous allons reconsidéréer ici ce problème en concentrant notre attention sur *les modes de propagation du tourbillon, notamment celles de sa composante longitudinale* (suivant le champ magnétique). Il semble, en effet, que ces modes de propagation se trouvent associés avec des phénomènes géomagnétiques extraordinaires (au sujet desquels nous renvoyons à l'intéressant Mémoire de M. Mac Donald ([2]) sur *Le spectre des ondes hydromagnétiques dans l'exosphère*). Néanmoins, l'effet de la rotation de la Terre ne s'y trouve pas étudié.

Nous considérerons un fluide non visqueux, non pesant et parfaitement conducteur animé d'une rotation d'ensemble uniforme $\mathbf{\Omega}_0$. Il sera commode de rapporter les petits mouvements dans ce fluide à un système d'axes animé de la même rotation $\mathbf{\Omega}_0$ et nous prendrons l'axe des $z$ dans la direction $\mathbf{\Omega}_0$. Un champ magnétique constant $\mathbf{H}_0$ sera présent et nous supposerons qu'il sera dirigé aussi suivant l'axe O$z$. Évidemment, les quantités hydrodynamiques qui seront reconnues comme vitesses et accélérations par un observateur au repos par rapport au système en rotation ne seront pas les mêmes que celles définies comme vitesses et accélérations par un observateur au repos par rapport au système d'inertie fixe. Mais nous savons comment elles se transforment. Quant aux quantités électrodynamiques, la question est très difficile et nous ne pouvons pas l'aborder ici. Cette question est, généralement, passée sous silence et pose des problèmes graves concernant la validité des équations de Maxwell (et des relations constitutives) dans un système en rotation. M. Elsasser ([3]) a remarqué pourtant que *l'équation de l'induction magnétique*, à savoir

$$\frac{D}{Dt}\left(\frac{\mathbf{B}}{\rho}\right)=\left(\frac{\mathbf{B}}{\rho}\cdot\nabla\right)\mathbf{v},$$

($\mathbf{B}$, induction magnétique; $\rho$, densité du fluide, $\mathbf{v}$ vitesse) *reste invariante par rapport à une rotation.*

2. Avec ces précisions et en négligeant comme d'habitude le courant de déplacement, les équations des perturbations par rapport au système en rotation s'écrivent (unités M. K. S. Q.)

$$(1)\qquad \rho_0\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}=-\operatorname{grad}\varpi+\rho_0\mathbf{v}\times 2\mathbf{\Omega}_0+\mu H_0\frac{\partial h}{\partial z},$$

$$\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial t} = \mathrm{H}_0 \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} - \mathbf{H}_0 \operatorname{div} \mathbf{v}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \tag{3}$$

où, en supposant $p = a_0^2 \rho$ ($a_0$, *la célérité du son*), on a posé

$$\varpi = a_0^2 \rho + \mu \mathrm{H}_0 h_z - \frac{\rho_0}{2} \Omega_0^2 (x^2 + y^2)\,; \tag{4}$$

les autres notations sont connues.

Le rot des équations (1) et (2) donne

$$\frac{\partial \boldsymbol{\omega}}{\partial t} = \frac{\mu \mathrm{H}_0}{2\rho_0} \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial z} + \Omega_0 \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} - \boldsymbol{\Omega}_0 \operatorname{div} \mathbf{v}, \tag{5}$$

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = 2 \mathrm{H}_0 \frac{\partial \boldsymbol{\omega}}{\partial z} + \mathbf{H}_0 \times \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{v}, \tag{}$$

où $\boldsymbol{\omega} = (1/2) \operatorname{rot} \mathbf{v}$ est le tourbillon, $\mathbf{j} = \operatorname{rot} \mathbf{h}$ désigne la densité de courant.

Des calculs simples montrent d'abord que les composantes longitudinales $\omega_z$ et $j_z$ vérifient les équations suivantes :

$$\frac{\partial^2 \omega_z}{\partial t^2} - \mathrm{A}_0^2 \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial z^2} = \frac{\Omega_0}{\rho_0} \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - a_0^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right), \tag{7}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial^2 j_z}{\partial t^2} - \mathrm{A}_0^2 \frac{\partial^2 j_z}{\partial z^2} \right) = \frac{2 \mathrm{H}_0 \Omega_0}{\rho_0} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - a_0^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right), \tag{8}$$

où $\mathrm{A}_0$ désigne la vitesse d'Alfvén. On voit donc de quelle façon la rotation $\Omega_0$ couple les *ondes de tourbillon* et de *densité de courant* [Carstoiu ([4]), Grad ([5]), Lighthill ([6])] avec les ondes de pression (ondes acoustiques). L'équation (7) est particulièrement importante. Elle montre que pour $\Omega_0$ très petit, les ondes de tourbillon sont prédominantes. Par contre, pour $\Omega_0$ très grand, les ondes de pression deviennent importantes et celles-ci se propagent *sans atténuation* dans la direction de la rotation $\boldsymbol{\Omega}_0$. Parmi d'autres applications possibles, l'équation (7) semble pouvoir offrir une *explication des sons singuliers associés avec les aurores polaires très intenses* ([7]), mais un travail considérable reste à accomplir dans cette direction.

Les composantes transversales $(\omega_x, \omega_y)$ et $(j_x, j_y)$ vérifient des équations moins symétriques. Nous donnerons ici seulement celles satisfaites par $(j_x, j_y)$ et que nous utiliserons tout à l'heure. On a

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial^2 j_x}{\partial t^2} - \mathrm{A}_0^2 \frac{\partial^2 j_x}{\partial z^2} &= \frac{\mathrm{H}_0}{\rho_0} \frac{\partial^3 \rho}{\partial t^2 \partial y} + 2 \mathrm{H}_0 \Omega_0 \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial^2 j_y}{\partial t^2} - \mathrm{A}_0^2 \frac{\partial^2 j_y}{\partial z^2} &= -\frac{\mathrm{H}_0}{\rho_0} \frac{\partial^3 \rho}{\partial t^2 \partial x} + 2 \mathrm{H}_0 \Omega_0 \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2}. \end{aligned} \right. \tag{9}$$

3. Nous étudierons maintenant les ondes de pression. En prenant la divergence de l'équation (1) et en tenant compte de l'équation de continuité (3), il vient

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - a_0^2 \nabla^2 \rho = 2 \rho_0 \Omega_0^2 - 4 \rho_0 \Omega_0 \omega_z + \mu \mathrm{H}_0 \left( \frac{\partial j_x}{\partial y} - \frac{\partial j_y}{\partial x} \right). \tag{10}$$

L'élimination de $(j_x, j_y)$ entre les équations (9) et (10) donne aussitôt :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - (a_0^2 + A_0^2)\nabla^2\right) + a_0^2 A_0^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}\nabla^2\right]\rho = -4\rho_0\Omega_0 \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial t^2}. \tag{11}$$

Pour $\Omega_0 = 0$, on obtient une équation connue [Carstoiu ([4]), Lighthill ([6])]. On peut maintenant achever nos calculs et donner une équation vérifiée simultanément par $\rho$ et $\omega_z$. En effet, d'un côté, l'élimination de $\omega_z$ entre les équations (7) et (11) donne

$$\begin{aligned}\Big\{&\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - (a_0^2 + A_0^2)\nabla^2\right) + a_0^2 A_0^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}\nabla^2\right] \\ &- A_0^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - (a_0^2 + A_0^2)\nabla^2\right) + a_0^2 A_0^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}\nabla^2\right]\Big\}\rho \\ &= -4\Omega_0^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - a_0^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\rho.\end{aligned} \tag{12}$$

D'autre part, en appliquant l'opérateur du premier membre de (11) aux termes de l'équation (7) et en tenant compte de l'équation (11), on obtient

$$\begin{aligned}\Big\{&\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - (a_0^2 + A_0^2)\nabla^2\right) + a_0^2 A_0^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}\nabla^2\right] \\ &- A_0^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - (a_0^2 + A_0^2)\nabla^2\right) + a_0^2 A_0^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}\nabla^2\right]\Big\}\omega_z \\ &= -4\Omega_0^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - a_0^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\omega_z.\end{aligned} \tag{13}$$

En cherchant une solution de la forme (ondes planes)

$$\left.\begin{matrix}\rho \\ \omega_z\end{matrix}\right\} = \textbf{const.}\exp[i(\overline{\omega}t - \alpha x - \beta y - \gamma z)], \tag{14}$$

avec la pulsation $\overline{\omega}$ donnée, on obtient la *surface nombre d'ondes* suivante :

$$\alpha^2 + \beta^2 = \frac{(\overline{\omega}^2 - a_0^2\gamma^2)(\overline{\omega}^2 - A_0^2\gamma^2)}{(a_0^2 + A_0^2)\overline{\omega}^2 - a_0^2 A_0^2\gamma^2}\left[1 - \left(\frac{2\Omega_0\overline{\omega}}{\omega^2 - A_0^2\gamma^2}\right)^2\right], \tag{15}$$

qui est une surface de révolution autour de l'axe des $\gamma$ (axe de la rotation) du sixième degré. L'effet de la rotation $\Omega_0$ est donc d'augmenter de deux unités le degré de la surface nombre d'ondes étudiée par M. Lighthill ([6]).

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability* (Oxford, 1961); *voir* chap. V et XIII, p. 589-598.

([2]) J. F. Mac Donald, *J. Geophys. Research*, 66, 1961, p. 3639-3670.

([3]) W. M. Elsasser, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 135-163; *voir* p. 142-143.

([4]) J. Carstoiu, *voir* par exemple : *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 47, 1961, p. 891-898.

([5]) H. Grad, Mémoire dans le Symposium *The Magnetodynamics of Conducting Fluids*, éd. D. Bershader (Standford, California : Standford University Press, 1959), p. 37-60; *voir* p. 48-49.

([6]) M. J. Lighthill, *Phil. Trans. Royal Soc.* (London), A 252, 1960, p. 397-430; *voir* p. 400-401 et p. 416-419.

([7]) C. Störmer, *The Polar Aurora* (Oxford, 1955), *voir* p. 137-139.

(*Science for Industry, Inc., à Brookline, Mass.-U. S. A.*)

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Recherche de la population d'équilibre de l'état excité d'un atome dans une tranche de gaz à température uniforme.* Note (*) de M^lle **Simone Dumont**, présentée par M. André Lallemand.

Dans une tranche de gaz à température T, de densité électronique N$e$, on suppose par exemple N ions de CaII par centimètre cube. La population du niveau 1, état fondamental, sera sensiblement égale à N dans toute la tranche. On recherche quelle sera à chaque instant et en chaque point la population $n_i$ de l'état excité en utilisant une méthode indiquée par R. Cayrel [1].

En un point $i$ de la tranche de gaz, la variation $dn_i$ de la population pendant l'intervalle de temps $dt$ est telle que

$$(1) \qquad \frac{dn_i}{dt} = \mathrm{N}(\mathrm{B}_{12}\,\overline{\mathrm{J}}_i + \mathrm{C}_{12}) - n_i(t)\,(\mathrm{A}_{21} + \mathrm{B}_{21}\,\overline{\mathrm{J}}_i + \mathrm{C}_{21}),$$

où $A_{21}$, $B_{21}$, $B_{12}$ sont les coefficients d'Einstein, $C_{12}$, $C_{21}$, les probabilités d'excitation et de désexcitation par choc et $\overline{J}_i$ le champ de rayonnement moyen au point $i$. Si l'on connaît à l'instant origine la distribution $n_i(0)$, en intégrant les équations (1) par la méthode de Runge-Kutta, on obtiendra $n_i(t)$ à condition de déterminer à chaque instant le champ moyen de rayonnement $\overline{J}_i$. Or la fonction source dans la raie est

$$\mathrm{S}_i = \frac{2h\nu^3}{c^2}\left[\frac{\mathrm{N}}{n_i}\frac{g_2}{g_1} - 1\right]^{-1}$$

$\nu$, fréquence centrale de la raie et $g_1$, $g_2$, poids statistiques des niveaux 1 et 2. L'intensité du rayonnement au point $i$, dans la direction $\theta$ ($\cos\theta = \mu_k$) par rapport à la normale à la couche, et à la fréquence $\nu_p$ est

$$(2) \qquad \mathrm{I}_{i,p,k} = \int_{\tau_{p,i}}^{\tau_p \max} \mathrm{S}(x)\, e^{-\frac{x-\tau_{p,i}}{\mu_k}} \frac{dx}{\mu_k} + \int_0^{\tau_{p,i}} \mathrm{S}(x)\, e^{-\frac{\tau_{p,i}-x}{\mu_k}} \frac{dx}{\mu_k} = \mathrm{I}^+ + \mathrm{I}^-,$$

où $\tau_{p,i}$ est la profondeur optique au point $i$, à la fréquence $\nu_p$ et $\tau_p$ max, la profondeur optique totale de la tranche de gaz dans les mêmes conditions.

On calcule les intégrales (2) en des points équidistants, en posant

$$\int_{u_0}^{u_2} \mathrm{S}(u)\, e^{-\frac{u}{\mu}} \frac{du}{\mu} = \frac{u_2 - u_0}{\mu} e^{-\frac{u_0}{\mu}} [a_{p,k}\mathrm{S}_j + a'_{p,k}\mathrm{S}_{j+1} + a''_{p,k}\mathrm{S}_{j+2}],$$

où

$$u_0 = |x - \tau_{p,j}|.$$

Les poids $a$, $a'$, $a''$ sont obtenus une fois pour toutes. On calcule l'intensité moyenne

$$\mathrm{J}_{i,p} = \frac{1}{2}\int_0^1 \mathrm{I}(\mu)\, d\mu = \sum b_k \mathrm{I}_{i,p,k}$$

et

$$\bar{J}_i = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\nu)\,\varphi(\nu)\,d\nu = \sum c_p J_{i,p},$$

où

$$\varphi(\nu) = \frac{e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D}\right)^2}}{\sqrt{\pi}},$$

avec le coefficient d'absorption Doppler.

La méthode a été appliquée dans deux cas :

*Cas I* : Tranche mince $\tau_0$ max $= 2,4$;

*Cas II* : Tranche d'épaisseur moyenne $\tau_0$ max $= 80$.

Le pas d'intégration pour l'équation (1) doit être de l'ordre de $1/A_{21}$. On a choisi

$$dt = 1.10^{-8}, \quad T = 10\,000^\circ, \quad Ne = 10^{12}, \quad N = 4{,}47.10^6.$$

Dans le cas I, on a supposé qu'à l'instant origine $n_i = 0$. Dans le cas II, on a fait trois essais : $t = 0$ et $n_i = 0$; $t = 0$ et $n_i = n^\star$, population à l'ETL; $t = 0$ et $n_i =$ solution obtenue par la méthode Jefferies-Thomas [2].

Les résultats sont indiqués dans les figures 1 (cas I) et 2 (cas II); on obtiendrait par symétrie les courbes dans la deuxième moitié de la tranche. La solution à l'instant $m\,dt$ est $S_m$ si à $t = 0$, $n_i = 0$ et $S'_m$ si à $t = 0$, $n_i = n^\star$. $\Sigma$ est la solution obtenue par la deuxième méthode. Dans le cas I, la variation de $n_i$ est sensiblement exponentielle en fonction du temps pour chaque $i$, aussi la solution stable est-elle obtenue assez rapidement, au bout de $30/A_{21}$ s. Par contre, dans le cas II, la convergence est lente, de même que dans le procédé itératif; en partant de $n_i = 0$, au bout de $24/A_{21}$ s la population $n_i$ a atteint 20 à 40 % de sa valeur d'équilibre; avec $n_i = n^\star$ à $t = 0$, au bout du même temps, l'écart avec la valeur d'équilibre a diminué de 90 % à la surface à 20 % au centre. Ce dernier calcul était effectué en 10 mn sur machine I.B.M. 7044. La méthode est donc applicable dans le cas d'une couche pas trop épaisse et sera intéressante pour des phénomènes variant dans le temps (protubérances ?).

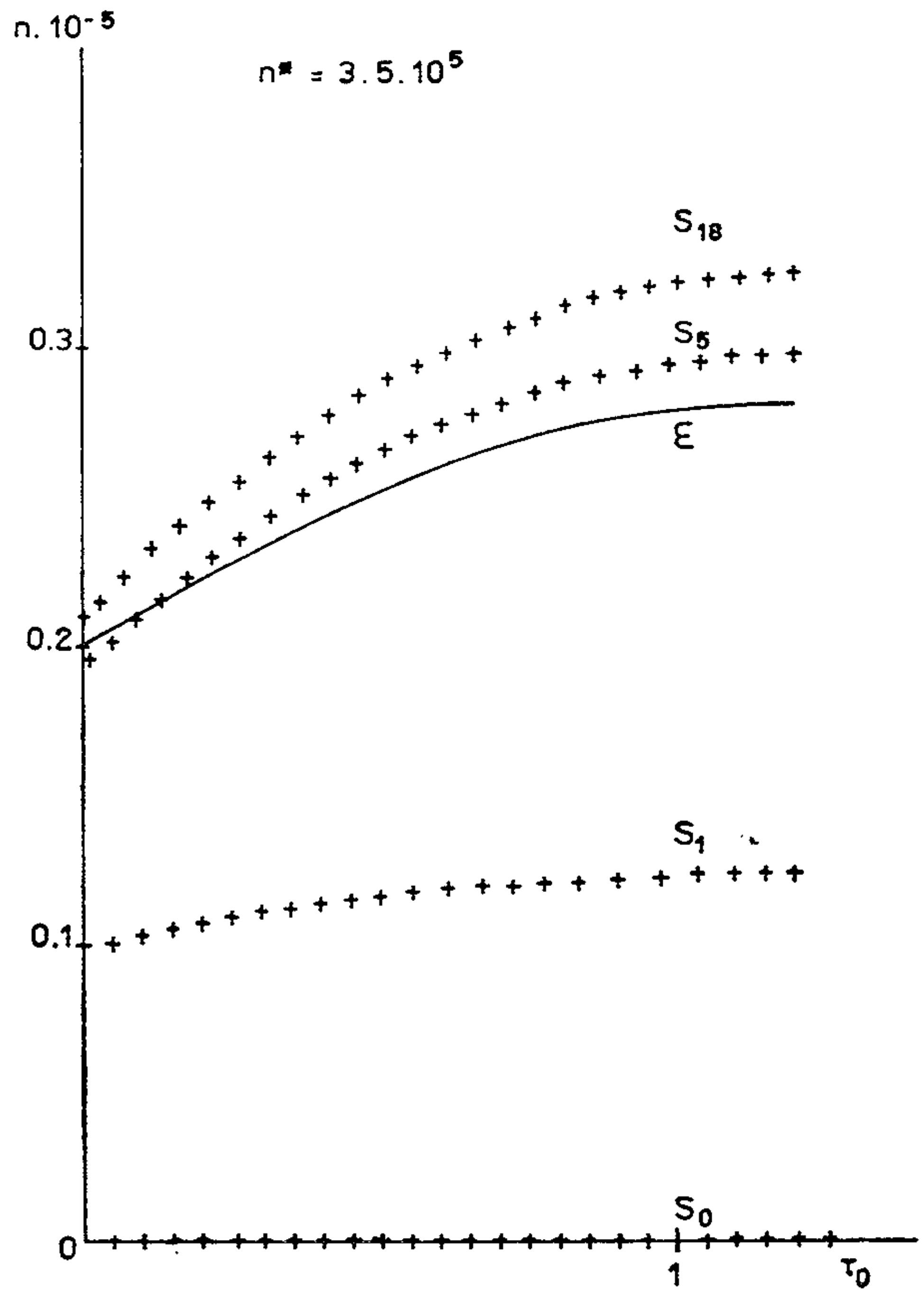
T et N*e* étant constants, on peut résoudre ce même problème par la méthode Jefferies-Thomas :

L'équation d'équilibre statistique pour les niveaux 1 et 2

$$N(B_{12}\bar{J}_i + C_{12}) = n_i(A_{21} + B_{21}\bar{J}_i + C_{21})$$

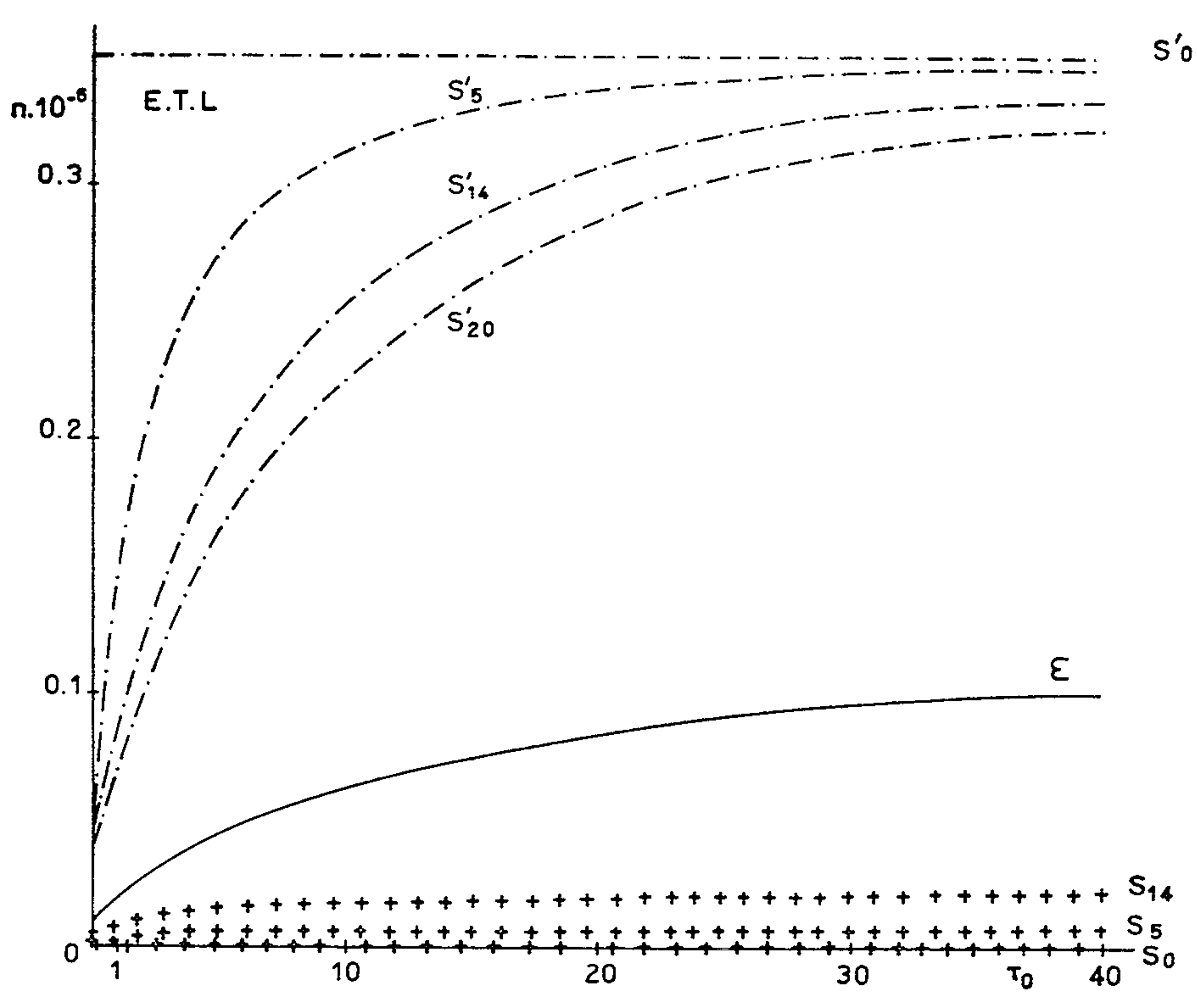
donne la fonction source

$$S_i = \frac{\bar{J}_i + \varepsilon B}{1 + \varepsilon},$$



n. 10⁻⁵
n* = 3.5.10⁵
S18
S5
ε
S1
S0
0.3
0.2
0.1
0
1
τ0


Fig. 1.



n.10⁻⁶
E.T.L
S'0
S'5
S'14
S'20
ε
S14
S5
S0
0.3
0.2
0.1
0
1
10
20
30
τ0
40


Fig. 2.

où

$$\varepsilon = \frac{C_{21}}{A_{21}}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)$$

et B est la fonction de Planck à $\nu$ et T.

En utilisant l'approximation d'Eddington, l'équation de transfert devient

$$\frac{1}{3}\frac{d^2 J}{d\tau^2} = J - \frac{\bar{J}}{1+\varepsilon} - \frac{\varepsilon B}{1+\varepsilon},$$

soit, en introduisant la variable $\tau_0$, profondeur optique au centre de la raie et $\bar{J} = \sum c_p J_p$, le système d'équations

$$\frac{d^2 J_p}{d\tau_0^2} = \chi_p^2\left[J_p - \varpi \sum c_j J_j - \lambda B\right],$$

$$\chi_p^2 = 3\,e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D}\right)^2}, \qquad \varpi = \frac{1}{1+\varepsilon}, \qquad \lambda = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon},$$

avec les conditions :

1° à $\tau_0 = 0$,

$$\frac{dJ_p}{d\tau_0} = \chi_p J_p$$

et, par symétrie,

2° $J_p(\tau_0) = J_p(\tau_{0\,\max} - \tau_0)$.

Les équations homogènes ont des solutions de la forme

$$J_p = L_p\, e^{-k\tau_0}.$$

Les équations complètes ont une solution : $J = B$, donc les solutions générales sont

$$J_p = B + \sum_j \varpi \frac{L_j e^{-k_j\tau_0} + M_j e^{k_j\tau_0}}{1 - \frac{k_j^2}{\chi_p^2}};$$

la condition 2 donne

$$M_j = L_j\, e^{-k_j\tau_{0\,\max}}$$

et la condition 1 détermine les $L_j$. On obtient

$$\bar{J} = B + \sum_p L_p\left[e^{-k_p\tau_0} + e^{-k_p(\tau_{0\,\max} - \tau_0)}\right],$$

d'où $n_i$.

L'écart entre les deux solutions dans le cas I est de 5 à 14 %, ce qu'on pouvait attendre en utilisant l'approximation d'Eddington.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) R. Cayrel, *J.Q.R.S.T.*, 3, 1963, p. 121.

(2) J. T. Jefferies et R. N. Thomas, *Ap. J.*, 127, 1958, p. 667; 129, 1959, p. 401.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de quelques sections de photo-ionisation du carbone neutre.* Note (*) de Mme **Françoise Praderie**, présentée par M. André Lallemand.

En vue de préciser le rôle du carbone en tant qu'absorbant dans les atmosphères stellaires, on a calculé les sections de photoionisation du carbone neutre dans le niveau fondamental et dans quelques niveaux excités, par la méthode du défaut quantique [(1), (2)].

Les fonctions d'onde Hartree-Fock calculées pour le carbone sont rares (3). Seaton a établi les formes asymptotiques des parties radiales des fonctions d'onde représentant, d'une part l'atome neutre dans l'état initial, d'autre part le système ion + électron après absorption d'un quantum $hc/\lambda$, dans le cas d'un potentiel coulombien attractif à grande distance.

Soit $P_{\nu l}(r)$ et $G_{kl'}(r)$ ces fonctions d'onde.

$\nu$ est le nombre quantique effectif pour l'état initial de la transition "bound-free"; $k^2$ est l'énergie cinétique de l'électron éjecté. $hc/\lambda = k^2 + I_{nl}$, $I_{nl}$ étant l'énergie d'ionisation à partir du niveau $nl$; $l$ et $l'$ sont les nombres quantiques orbitaux de l'électron lié et de l'électron éjecté. La méthode du défaut quantique fournit la phase $\eta(k^2) = \pi\mu(k^2)$ de la fonction $G_{kl'}(r)$, par un procédé semi-empirique. Les termes spectraux observés (4) permettent d'obtenir $\nu_{nl}$ pour chaque niveau lié, et le défaut quantique $\mu(E)$ pour chaque série spectrale ($E_{nl} < 0$).

C'est l'extrapolation de $\mu(E)$ vers les valeurs positives de l'énergie qui donne la phase $\eta(k^2)$.

On a calculé point par point les fonctions d'onde $P_{\nu l}(r)$ pour les niveaux de configuration $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s^2 2p3s$, $1s^2 2s^2 2p3p$, $1s^2 2s^2 2p3d$. Au voisinage de l'origine, c'est-à-dire pour $r < 2$ [l'unité étant $a_0 = (h^2/4\pi^2 me^2)$], on a introduit un facteur de coupure ajusté empiriquement de façon à ce que les $P_{\nu l}(r)$ pour les trois niveaux inférieurs de C I soient en bon accord avec les fonctions $P_{nl}(r)$ de Jucys (3).

On a calculé, d'autre part, les fonctions $G_{kl'}(r)$ :

— pour les faibles valeurs de l'énergie de l'électron éjecté ($k^2 \leq 0,05$), $G_{kl'}(r)$ est développé en puissance de $k^2$;

— pour $k^2 \geq 0,15$, $G_{kl'}(r)$ résulte d'une intégration pas à pas de l'équation de Coulomb à partir des formes asymptotiques de la fonction régulière $y'_1$ et de la fonction irrégulière $y'_2$.

La section de photoionisation pour l'ionisation à partir d'un niveau $nl$ est donnée par

$$\alpha(k^2) = \frac{4\pi\alpha a_0^2}{3}(I_{nl} + k^2)\sum_{l',L'} C_{l'L'}\left|\int_0^\infty P_{\nu l}(r)\, r\, G_{kl'}(r)\, dr\right|^2,$$

$\alpha$ et $a_0$ sont les constantes usuelles, les $C_{l'L'}$ sont des facteurs angulaires. L'intégrale radiale

$$\nu(r) = \int_0^\infty P_{\nu l}(r)\, r\, G_{kl'}(r)\, dr$$

a été évaluée numériquement, compte tenu des règles de sélection valables pour les transitions considérées.

On a étudié l'influence de la forme asymptotique de $P_{\nu l}(r)$ sur $\alpha(k^2)$ en comparant les fonctions approchées $P_{\nu l}(r)$ et les fonctions $P_{nl}(r)$ calculées dans l'approximation polyconfigurationnelle pour quelques niveaux de C I par Bolotin, Levinson et Levin ([5]). Les fonctions adoptées rendent compte des forces d'oscillateur mesurées par Foster ([6]), l'écart entre celles-ci et les forces d'oscillateur calculées étant au plus d'un facteur 7.

On a également étudié numériquement l'influence des petites valeurs de $r$ sur l'intégrale radiale. Ce sont les grandes valeurs de $r$ qui donnent la contribution principale à l'élément de matrice $\nu(r)$, et ceci justifie l'emploi de formes asymptotiques des fonctions d'onde. L'intégrale radiale ne converge que pour $r \simeq 45$ dans le cas des niveaux $3p$, $r \simeq 60$ dans le cas des niveaux $3d$.

Les réserves à faire sur ces résultats sont liées à la possibilité d'appliquer la méthode du défaut quantique à un atome compliqué comme celui de carbone. On ne tient pas compte ici de l'interaction de configuration ([7]) et l'on considère que l'électron éjecté est soumis à un potentiel central comme s'il était seul sur la couche externe de l'atome. Quoiqu'on ne possède pas de résultats expérimentaux concernant l'absorption continue

TABLEAU I.

$\alpha(k^2) \cdot 10^{18}\,\text{cm}^2$.

| Niveau initial | $2p^2\,{}^3P$. | $2p^2\,{}^1D$. | $2p^2\,{}^1S$. | $3s\,{}^3P^0$. | $3s\,{}^1P^0$. | $3p\,{}^1P$. | $3p\,{}^3D$. | $3p\,{}^3S$. | $3p\,{}^3P$. | $3p\,{}^1D$. | $3p\,{}^1S$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| λ (Å) | 1 101. | 1 239. | 1 444,5. | 3 280. | 3 461. | 4 541. | 4 732. | 4 967. | 5 130. | 5 474. | 5 917. |
| $k^2$ (Rydbergs). | | | | | | | | | | | |
| 0,00 | 18,1 | 44,7 | 14,9 | 0,23 | 1,53 | 2,62 | 1,77 | 1,93 | 2,01 | 4,24 | 5,89 |
| 0,05 | 18,0 | 41,0 | 14,3 | 0,22 | 0,89 | 2,00 | 1,75 | 1,02 | 2,17 | 3,96 | 5,12 |
| 0,10 | 17,9 | 37,5 | 13,6 | 0,21 | 0,70 | 1,80 | 1,70 | 0,85 | 1,75 | 3,40 | 3,93 |
| 0,15 | 17,7 | 34,2 | 12,8 | 0,20 | 0,58 | 1,66 | 1,64 | 0,74 | 1,47 | 2,55 | 3,16 |
| 0,25 | 16,8 | 29,5 | 11,0 | 0,18 | 0,40 | 1,37 | 1,50 | 0,65 | 1,17 | 1,76 | 2,10 |
| 0,40 | 14,1 | 23,8 | 9,3 | 0,15 | 0,25 | 0,96 | 1,10 | 0,51 | 0,80 | 1,05 | 1,24 |
| 0,60 | 12,5 | 17,4 | 7,5 | 0,10 | 0,15 | 0,56 | 0,63 | 0,36 | 0,52 | 0,59 | 0,70 |
| 0,80 | 10,9 | 12,9 | 6,1 | 0,07 | 0,10 | 0,32 | 0,32 | 0,27 | 0,35 | 0,37 | 0,45 |
| 1,00 | 9,5 | 10,2 | 5,1 | 0,05 | 0,06 | 0,17 | 0,14 | 0,20 | 0,26 | 0,25 | 0,31 |
| 1,20 | – | – | – | 0,03 | 0,04 | 0,08 | 0,05 | 0,16 | 0,19 | 0,19 | 0,22 |

| Niveau initial | $3d\,{}^1D^0$. | $3d\,{}^3F^0$. | $3d\,{}^3D^0$. | $3d\,{}^1F^0$. | $3d\,{}^1P^0$. | $3d\,{}^3P^0$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| λ (Å) | 7 577. | 7 919. | 7 961. | 8 099. | 8 233. | 8 645. |
| $k^2$ (Rydbergs). | | | | | | |
| 0,00 | 20,3 | 23,6 | 23,1 | 20,9 | 18,0 | 15,0 |
| 0,025 | 9,1 | 8,9 | 8,5 | 4,9 | 5,5 | 4,3 |

du carbone, le travail de Peach ([8]) montre que pour O I et N I la méthode du défaut quantique fournit un bon accord avec l'expérience.

Le tableau I donne $\alpha (k^2)$. On a indiqué pour chaque section la longueur d'onde de la discontinuité.

Si l'on compare le coefficient d'absorption continue bâti à l'aide des sections qu'on a obtenues, et le coefficient d'absorption continue hydrogénoïde, on constate que le rôle du carbone doit être revu dans l'ultraviolet lointain. Sans faire d'hypothèse sur l'abondance de carbone, on a calculé pour quelques longueurs d'onde le coefficient d'absorption hydrogénoïde et le coefficient d'absorption issu du défaut quantique, par atome de carbone, et pour une température $\theta = 0{,}8$, typique du domaine de température où le carbone relaie les métaux pour fournir des électrons.

TABLEAU II.

| | λ(Å). | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 000. | 1 500. | 3 000. | 6 000. |
| $\frac{\varkappa_\lambda(\text{Q. D. M.})}{\varkappa_\lambda(\text{hydr.})}$ | 4,47 | 4,39 | 1,45 | 0,88 |

Q. D. M., quantum defect method; hydr., hydrogénoïde.

On voit que l'effet à attendre sur le continu visible est très faible, mais dans l'ultraviolet, vers le rouge de la discontinuité de Lyman, le calcul du flux continu stellaire doit inclure une absorption par le carbone (et aussi par O I et N I) beaucoup plus forte que celle qu'a admise par exemple Vitense ([9]). Nous avons entrepris une application astrophysique de ces résultats.

Les calculs ont été effectués sur I. B. M. 650 pour les fonctions $P_{\nu l}(r)$ et sur I. B. M. 704 pour les $G_{kl'}(r)$ et les intégrales radiales.

(*) Séance du 2 mars 1964.


([1]) M. J. SEATON, *M. N.*, 118, 1958, p. 504.
([2]) A. BURGESS et M. J. SEATON, *M. N.*, 120, 1960, p. 121.
([3]) A. P. JUCYS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 173, 1939, p. 59.
([4]) C. E. MOORE, *Atomic Energy Levels*, I, N. B. S., 1949.
([5]) A. B. BOLOTIN, I. B. LEVINSON et L. I. LEVIN, *J. E. T. P.*, 2, 1956, p. 391.
([6]) E. W. FOSTER, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962, p. 94.
([7]) O. BELY, D. MOORES et M. J. SEATON, *London Atomic Physics Conference*, 1963.
([8]) G. PEACH, *M. N.*, 124, 1962, p. 371.
([9]) E. VITENSE, *Z. Ap.*, 28, 1951, p. 81.


(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

RADIOASTRONOMIE. — *Étude de deux filtres spatiaux passe-bas, à très large bande passante spatiale destinés à l'étude de la structure fine des radiosources.* Note (*) de M. **Pierre Coupiac**, présentée par M. André Lallemand.

Le radiointerféromètre à deux aériens utilisant des récepteurs à très large bande passante possède un pouvoir séparateur spatial très grand; mettant à profit cette propriété, on décrit deux filtres spatiaux passe-bas à très large bande passante spatiale permettant de déterminer la structure fine des radiosources en une seule opération.

Le pouvoir séparateur d'un radiointerféromètre à deux aériens est défini par celui de ses aériens, il en résulte qu'on ne peut distinguer deux radiosources que si leur distance angulaire est supérieure à l'angle résolu par les aériens. On peut pallier cette difficulté en utilisant des récepteurs à très large bande passante : en effet la réponse spatiale R (θ) d'un radiointerféromètre à deux aériens est donnée par la formule suivante où θ est l'angle entre le plan médiateur de la base d'interférométrie et la direction de la radiosource observée, D ($xf$) l'éclairement des aériens en fonction de la fréquence $f$ et de l'abscisse $x$ prise sur l'axe défini par la base d'interférométrie, Y ($f$) la réponse fréquencielle des récepteurs supposés identiques et S ($f$) la densité de flux émis par la radiosource observée :

$$R(\theta) = \int_{x=-\frac{\Delta_0}{2}}^{\frac{\Delta_0}{2}} \int_{f=-\frac{B_0}{2}}^{\frac{B_0}{2}} D(fx)\,|Y(f)|^2\, S(f)\, e^{J 2\pi (F_0+f)(D_0+x)\frac{\sin\theta}{c}}\, df\, dx.$$

Dans cette formule $F_0$ est la fréquence d'accord des récepteurs, $B_0$ leur bande passante, $D_0$ la distance des deux aériens, $\Delta_0$ leur diamètre et $c$ la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques.

On peut remarquer que la fréquence et l'abscisse $x$ jouent des rôles semblables pour définir la réponse spatiale des aériens. Cette propriété peut être utilisée en Radioastronomie car les radiosources ont un spectre très étendu; on peut démontrer en se reportant à la relation d'incertitude [1] que l'angle résolu est donné par la formule

$$\Delta\theta = \frac{c}{B_0 D_0}. \qquad (1)$$

Utilisant un radiointerféromètre ayant une base de 100 km, des récepteurs une bande passante de 100 Mc/s, on obtient $\Delta\theta = 6''$.

Cependant un radiointerféromètre de Michelson constitue un filtre spatial passe-bande qui ne transmet que les fréquences spatiales situées dans une bande centrée sur la fréquence spatiale $s_0 = D_0/\lambda$, où λ est la longueur d'onde d'accord des récepteurs; or, une radiosource de diamètre angulaire $\theta_c$ possède un spectre spatial qui s'étend de $s = 0$ à $s_c = 1/\theta_c$,

il en résulte que si $s_0 > s_c$, la radiosource étudiée ne sera pas décelable par le radiointerféromètre en question. Il résulte aussi de ce qui précède qu'on ne pourra déterminer la structure d'une radiosource par la méthode interférométrique, que par une série d'observations avec des radiointerféromètres de longueurs de base différentes pour explorer tout le spectre spatial de la radiosource. Seul un filtre spatial passe-bas permet de pallier ces difficultés. La construction d'aériens de très grandes dimensions (plusieurs dizaines de kilomètres en ondes métriques) est impossible; l'utilisation de réseaux linéaires (aériens également espacés) requiert un très grand nombre d'aériens si l'on veut obtenir un grand pouvoir séparateur (réseau très long), et des lobes secondaires de faible amplitude (pas de discontinuités). Deux dispositifs permettent toutefois de résoudre le problème : le radiointerféromètre à post-corrélation et le réseau géométrique.

Le radiointerféromètre à post-corrélation (2) utilisant des récepteurs à large bande passante possède un spectre spatial donné par la formule suivante, où ★ représente le signe de convolution et $A(f) = S(f) | Y(f) |^2$ :

$$F(s) = A(s) \star A(s).$$

Ce radiointerféromètre constitue donc bien un filtre passe-bas, son pouvoir séparateur sera donné par la formule (1); dans cet instrument, les signaux sont élevés au carré avant corrélation, aussi cela entraîne une diminution importante du rapport signal/bruit pour les radiosources de faible intensité; le dispositif suivant ne présente pas cet inconvénient, il consiste à simuler un aérien continu de très grande dimension par un réseau d'un nouveau type. On peut démontrer qu'un radiointerféromètre à deux aériens de base $D_0$, utilisant des récepteurs de large bande passante $B_0$ et des aériens de faibles dimensions par rapport à la longueur d'onde, est équivalent au point de vue directivité, à un radiointerféromètre de même base, utilisant des récepteurs à faible bande passante et des aériens de diamètre donné par

$$\Delta_0 = D_0 \frac{B_0}{F_0} = D_0 \alpha.$$

Pour qu'un deuxième radiointerféromètre définisse des aériens équivalents jointifs avec les précédents, il faut que leur distance au centre du réseau soit donné par

$$R_1 = R_0 \left( \frac{1 + \frac{\alpha}{2}}{1 - \frac{\alpha}{2}} \right) = P R_0.$$

On verrait alors que les aériens de rang $k$ devraient être à la distance $R_k$ du centre donné par

$$R_k = p^k R_0$$

Leur largeur équivalente sera égale à $\Delta_k = p^k R_0$ ; on voit que les distances au centre suivent une progression géométrique d'où le nom d'un tel réseau. Pour constituer un aérien équivalent continu il est nécessaire d'adjoindre au centre un aérien de rayon :

$$R_c = R_0\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right).$$

L'ensemble de cet aérien et des $2n$ aériens situés aux distances $R_k$ est alors équivalent, au point de vue directivité, à un aérien continu de rayon $R_n$ :

$$R_n = p^n R_0.$$

Si les aériens sont identiques, ils collectent la même énergie cependant que, si l'on utilisait des aériens de diamètre effectif $\Delta k$ l'énergie qu'ils collecteraient serait proportionnelle à $\Delta k = p^k R_0$ ; il en résulte qu'un réseau géométrique produira une apodisation excessive et il sera nécessaire de la compenser partiellement en donnant aux récepteurs un gain d'autant plus grand qu'ils correspondent à des aériens situés à une distance au centre plus grande. Le pouvoir séparateur d'un tel réseau sera défini par le diamètre équivalent $R_n$ et par l'éclairement ; pour un éclairement en triangle l'angle résolu sera donné par la formule

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{p^n R_0}.$$

Prenons par exemple $R_0 = 20$ m, $B_0/F_0 = 1$, on obtient $p = 3$, le diamètre de l'aérien central sera 20 m, il suffira alors de 17 aériens pour obtenir une antenne continue de 87 km de largeur. Prenons une bande passante relative plus faible par exemple $B_0/F_0 = 1/2$, on obtient $p = 5/3$, il faudra alors 33 aériens pour obtenir une antenne continue équivalente de 86 km de large.

Deux réseaux géométriques disposés en croix de Mills [3] fourniraient dans ces conditions un pouvoir séparateur très élevé dans toutes les directions.

(*) Séance du 2 mars 1964.

[1] L. Brillouin, *Science et théorie de l'information*, Masson, Paris, 1959.
[2] R. Hanbury Brown et R. Q. Twiss, *Phil. Mag.*, 7e série, 45, 1954, p. 663.
[3] B. Y. Mills et A. G. Little, *Austr. J. Phys.*, 6, 1953, p. 272.

(*Institut d'Astrophysique.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorie intrinsèque des spineurs* [1]. *Décomposition de la représentation de Dirac; interprétation géométrique du spineur.* Note (*) de M. **Paul Cavaillès**, présentée par M. André Lichnerowicz.


La factorisation de certains nombres de Clifford permet : 1° d'écrire, dans leur algèbre, la décomposition de la représentation de Dirac en $\mathcal{D}^{0,1/2} + \mathcal{D}^{1/2,0}$ (donc sans considération de représentation matricielle); 2° d'interpréter le spineur de l'espace de Minkovski (ou de $R^4$) comme l'ensemble des normes de ses semi-spi urs et de deux référentiels de spin de $R^3$.


Notations. — $R^n$ et $C^n$ désigneront les espaces à $n$ dimensions respectivement réel et complexe munis de leur forme quadratique; $M^4$ l'espace de Minkovski; C (X) l'algèbre de Clifford construite — sur les réels — sur ces espaces euclidiens X; $G^{0+}$ (X), son groupe de Clifford réduit : si $A \subset C(X)$, alors $A^+$ et $A^-$ désigneront respectivement les parties paire et impaire de A; si $(e_\mu)_{1 \leqq \mu \leqq 4}$ est une base orthonormée de $R^4$, on posera

$$\Delta = e_1 e_2 e_3; \qquad e_5 = e_1 e_2 e_3 e_4; \qquad k_\eta = \frac{1}{2}(e_0 + \eta e_5); \qquad \text{où} \quad \eta = + \text{ ou } -;$$

$(k_+, k_-)$ est une base du centre de $C^+(R^4)$; et $k_\eta^2 = k_\eta$; $k_\eta k_{-\eta} = 0$. Si $c \in C(X)$, $c^\star$ désignera le complexe conjugué de $c$; $\|\psi\|$ désignera la norme du spineur $\psi$, définie par la première forme hermitienne [1].

1. Factorisation de $C^+(R^4)$ et de $C^+(M^4)$. — On démontre facilement ce qui suit :

*Première partie, cas de $R^4$.* — Soient $v$ les éléments de la forme

$$v = \lambda_+ k_+ + \lambda_- k_-, \qquad \text{où} \quad \lambda_+ \text{ et } \lambda_- \in \dot{R}; \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \lambda_+ \text{ et } \lambda_- \geqq 0.$$

Alors tout $c^+ \in C^+(R^4)$ admet une décomposition du type

$$c^+ = v.f, \qquad \text{où} \quad f \in G^{0+}(R^4). \tag{1}$$

si $c^+$ est inversible, cette décomposition est unique; dans le cas contraire, l'un des deux $\lambda_\pm$ n'est pas nul (on suppose $c^+ \neq 0$), soit $\lambda_\eta$, alors on a la décomposition unique

$$c^+ = \lambda_\eta . g k_\eta, \qquad \text{où} \quad g \in G^{0+}(R^3).$$

Il en résulte que tout $c^+$ — inversible ou non — admet la décomposition unique suivante :

$$c^+ = \lambda_+ g_+ k_+ + \lambda_- g_- k_-, \qquad \text{où} \quad g_+ \text{ et } g_- \in G^{0+}(R^3), \tag{2}$$

en particulier :

$$G^{0+}(R^4) = G^{0+}(R^3)\, k_+ + G^{0+}(R^3)\, k_-. \tag{3}$$

*Deuxième partie, cas de $M^4$.* — Tout $c^+ \in C^+(M^4)$ admet une décomposition unique de la forme

$$c^+ = c'.k_+ + c'^\star.k_-, \qquad \text{où} \quad c' \in C^+(C^3) \tag{4}$$

et, inversement, tout $c'$ définit par cette formule un élément $c^+$ de $C^+(M^4)$; de plus : Si $c'.\beta(c') \neq 0$, alors $c^+$ est inversible et admet la décomposition unique

$$c^+ = c'(f'k_+ + f'^*k_-) = c'l, \tag{5}$$

où

$$c' = zk_+ + z^*k_-; \qquad z \in \dot{C}; \qquad f' \in G^{0+}(C^3); \qquad l = G^{0+}(M^4);$$

$\dot{C}$ désigne le demi-plan complexe défini par

$$0_0 \leq \arg(z) < 0_0 + \pi.$$

Si $c'.\beta(c') = 0$, alors $c^+$ n'est pas inversible et l'on a $c^+.\beta(c^+) = 0$.

2. La décomposition de la représentation de Dirac. — La formule (4) définit deux isomorphismes d'algèbre, soient $\psi_\eta$, entre $C^+(M^4)$ et $C^+(C^3)$ :

$$c^+ \overset{\psi_+}{\to} \psi_+(c^+) = c^+k_+ + (c^+)^*k_- = c',$$
$$c^+ \overset{\psi_-}{\to} \psi_-(c^+) = (c^+)^*k_+ + c^+k_- = c'^*.$$

La restriction de $\psi_\eta$ à $G^{0+}(M^4)$ définit un isomorphisme de ce groupe sur $G^{0+}(C^3)$ :

$$l \overset{\psi_+}{\to} \psi_+(l) = l\,k_+ + l^*k_- = f',$$
$$l \overset{\psi_-}{\to} \psi_-(l) = l^*k_+ + lk_- = f'^*,$$

ou encore

$$l = \psi_\eta(l)\,k_\eta + \psi_\eta^*(l)\,k_{-\eta} = f'k_+ + f'^*k_-.$$

Par construction, $f' \in G^{0+}(C^3)$ opère, par son homomorphisme spinoriel, comme une rotation complexe de $C^3$. Mais, puisque $\psi_\eta$ envoie $G^{0+}(M^4)$ sur $G^{0+}(C^3)$, il est naturel de chercher dans $C(C^3)$ un espace $\hat{M}^4_\eta$, identifiable à $M^4$ et dont les $\psi_\eta(l)$ conserveraient la norme; à la base $(e_j, ie_4)_{1\leq j \leq 3}$ de $M^4$ on fait correspondre la base $(e_j, -i\eta\Delta)$, alors la norme de $\hat{m} \in \hat{M}^4$, homologue de $m \in M^4$ est donnée par

$$m.m = \hat{m}.\beta(\hat{m}) \qquad (= \langle m, m\rangle.e_0).$$

Alors, à $l$, correspond l'isométrie $\varphi_\eta(l)$ de $\hat{M}^4_\eta$ définie par

$$\hat{m} \to \psi_\eta^*(l).\hat{m}.\psi_\eta(l^{-1}) = f_\eta'^*.\hat{m}.f_\eta'^{-1}, \qquad \text{où} \quad f'_\eta = \psi_\eta(l)$$

et les applications $l \to \varphi_\eta(l)$ sont deux représentations bivaluées et équivalentes de $G^{0+}(M^4)$ sur $\mathcal{L}^{0*}_+(\hat{M}^4_\eta)$ composante connexe à $e^0$ du groupe de Lorentz de $\hat{M}^4_\eta$.

Remarquons que l'antiautomorphisme principal $\beta$ qui transforme $\hat{M}^4_\eta$ en $\hat{M}^4_{-\eta}$ transforme par la transformation d'équivalence, $\varphi_\eta(l)$ en $\varphi_{-\eta}(l)$.

3. Interprétation géométrique du spineur relatif a $R^4$ ou a $M^4$. — Soit $\psi^0$ un spineur (¹), on peut alors voir, à partir du nº 1, que l'application $(z, f') \to z.f'.\psi^0$ de $\dot{C} \times G^{0+}(C^3)$ dans l'espace S des spineurs devient

injective quand existe la relation suivante entre les parties paire et impaire de $\psi^0$ :

$$\psi^{0-} = z^0 \Delta . (\psi^{0+})^* . u,$$

mais elle n'est pas surjective; il en est de même de l'application $(z, l) \to zl.\psi^0$ de $\dot{C} \times G^{0+}(M^4)$ dans S, quand

$$\psi^{0-} = z^0 \Delta . \psi^{0+}.$$

Enfin l'application $(\rho, f) \to \rho f.\psi^0$ de $\dot{R} \times \dot{R} \times G^{0+}(R^4)$ dans S est surjective mais n'est pas injective; il en résulte qu'on ne peut interpréter le spineur comme le couple formé d'un scalaire et d'un référentiel de spin ni de $C^3$, ni de $M^4$, ni de $R^4$. Mais on peut obtenir une application bijective entre S et un ensemble construit à partir des référentiels de spin de $R^3$, grâce à la proposition suivante :

*a. Cas de $R^3$.* — Il existe seulement deux isomorphismes d'algèbres entre $C(R^3)$ et $C(C^2)$ qui se réduisent à l'identité sur leur intersection; ils sont déterminés par $\Delta \to \pm ie^0$; soit H celui qui correspond par exemple au signe +; et soit $\psi^{0\eta}$ un spineur fixé, homogène de parité $\eta$, relatif à $C^2$, c'est-à-dire [1] un élément de l'idéal $S_2$, à gauche minimal de $C(C^2)$. Alors

$$c \to H(c).\psi^{0\eta}$$

est un isomorphisme entre les espaces vectoriels réels $C^+(R^3)$ et $\hat{S}_2$, espace obtenu en considérant $S_2$ comme un vectoriel à quatre dimensions réelles. Mais, d'autre part, tout $c \in C^+(R^3)$, $c \neq 0$ admet la décomposition unique

$$c = \lambda.g, \qquad \text{où} \quad g \in G^{0+}(R^3) \qquad \text{et} \qquad \lambda \in \ddot{R},$$

$\ddot{R}$ désignant l'ensemble des nombres réels *strictement* positifs; on peut donc identifier $\ddot{R} \times G^{0+}(R^3)$ et $S_2$ privé de O, par l'application $\psi$ suivante :

$$(\lambda, g) \to \psi(\lambda, g) = H(\lambda g).\psi^{0\eta}.$$

Or $S_2$ peut être muni d'une forme hermitienne invariante par $H(G^{0+}(R^3))$ d'une manière analogue à celle de S [1]; si donc $\| \psi^{0\eta} \|^2 = 1$, alors

$$\| H(\lambda g).\psi^{0\eta} \|^2 = \lambda^2.$$

L'identification $\psi$ permet donc d'interpréter tout spineur comme le couple formé par sa norme et un référentiel de spin.

*b. Cas de $R^4$ et de $M^4$.* — Soit $c_i \in C^+(R^3)$ et $c_i = \lambda_i.g_i$ sa décomposition, unique si $c_i \neq 0$; et soit $\psi^0 \in S$, tel que $\| \psi^{0+} \|^2 = \| \psi^{0-} \|^2 = 1$, alors l'application suivante de $C^+(R^3) \times C^+(R^3)$ dans S :

$$(c_1, c_2) \to \psi(c_1, c_2) = c_1 \psi^{0+} + c_2 \psi^{0-}$$

est une *bijection*, telle que

$$\| \psi(c_1, c_2) \|^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2,$$

cela permet d'interpréter les spineurs de S comme des éléments de la forme $[(\lambda_1, g_1), (\lambda_2, g_2)]$, $g_i$ n'étant indéterminé que si $\lambda_i = 0$.

Il en résulte que :

1° En rapprochant (*a*) et (*b*), on voit que les deux semi-spineurs décomposant un spineur relatif à $R^4$ (ou $M^4$) peuvent être identifiés à deux spineurs relatifs à $R^3$.

2° Cette décomposition correspond en Physique à la décomposition d'« une » particule de spin 1/2 en un couple (particule-antiparticule), chacune de ces deux dernières étant caractérisée par la valeur d'une norme et par un référentiel de spin; la symétrie est ainsi rétablie entre les équations qui concernent l'orbite et celles qui concernent le spin : les opérateurs du moment cinétique sont proportionnels, dans un cas comme dans l'autre, aux opérateurs infinitésimaux du groupe des référentiels.

Remarquons que :

1° L'arbitraire du choix de $\psi^0$ correspond à celui du choix de l'origine des référentiels de spin : il existe toujours $g_1$ et $g_2 \in G^{0+}(R^3)$ tels que si $\psi'^0$ est un deuxième spineur définissant une deuxième identification $\psi'$, on ait

$$\psi'(c_1, c_2) = \psi(c_1 . g_1, c_2 . g_2) \qquad \text{pour tout } c_1 \text{ et } c_2.$$

2° $g_i$ n'est pas déterminé, seulement quand $\lambda_i = 0$, c'est-à-dire que la particule est sûrement absente de l'endroit considéré.

3° Pour tout $f \in G^{0+}(R^4)$, on a

$$f . \psi(c_1, c_2) = \psi(h_1 c_1, h_2 c_2), \qquad \text{où } h_1 \text{ et } h_2 \in G^{0+}(R^3)$$

ne dépendent ni du choix de $\psi^0$ ni de celui de S; au contraire de ce qui se passe pour $l \in G^{0+}(M^4)$.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) *Voir* CAVAILLÈS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1166, dont cette Note est la suite.

(*Institut Henri Poincaré,* 11 *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e)

RELATIVITÉ. — *Commutateurs en théorie n-dimensionnelle.* Note (*) de MM. **Louis Mariot** et **Pierre Pigeaud**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On retrouve dans la variété quotient $V_4$ les résultats classiques de la théorie quantique des champs, à la condition de munir cette variété de la métrique conforme.

1. Notations en théorie n-dimensionnelle. — $V_n$ est définie comme variété riemannienne admettant un groupe abélien à $n-4$ paramètres d'isométries, la métrique de $V_n$ est notée

$$d\Sigma^2 = \rho_{IJ}\, dx^I\, dx^J \qquad (I, J = 1, 2, 3, 4, \ldots, n) \quad (^1). \tag{1}$$

On désigne par $\vec{\xi}_\alpha$ ($\alpha = 5, 6, \ldots, n$) les $n-4$ vecteurs générateurs des isométries. On définit par récurrence la suite $\xi_n, \xi_{n-1}, \ldots, \xi_5$

$$\rho_{nn} = -\xi_n^2, \qquad \rho_{(n-1)(n-1)} + \frac{\rho^2_{n(n-1)}}{\xi^2_n} = -\xi^2_{n-1}, \ldots\ldots$$

$V_4$ est espace quotient de $V_n$, la métrique naturelle sur $V_4$ est

$$ds^2 = g_{ij}\, dx^i\, dx^j \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4). \tag{2}$$

2. Choix de la métrique conforme de $V_4$. — Si nous considérons (pour pouvoir effectuer un calcul approché des potentiels) un système de coordonnées adaptées isothermes dans $V_n$, ce système sera également isotherme dans la variété quotient $V_4$, à condition de munir celle-ci de la métrique conforme

$$ds^{*2} = g^*_{ij}\, dx^i\, dx^j, \qquad \text{avec } g^*_{ij} = \left(\prod_{\alpha=5}^{n} \xi_\alpha\right) g_{ij}. \tag{3}$$

Un calcul généralisant formellement celui effectué en théorie pentadimensionnelle montre que les $g^*_{ij}$ sont, en première approximation, les potentiels relativistes classiques (²).

3. Commutateurs des potentiels variés dans $V_n$. — Dans $V_n$, satisfaisant aux équations d'Einstein du vide : $R_{IJ} = \lambda\rho_{IJ}$, considérons les champs décrits par des variations arbitraires $\delta\rho_{IJ} = h_{IJ}$ du tenseur métrique et astreignons ce champ $h_{IJ}$ aux équations $\delta R_{IJ} = \mu h_{IJ}$.

Il en résulte (³)

$$k_I \equiv \nabla^J h_{JI} - \frac{1}{2}\nabla_I h = 0 \qquad (h = \rho^{KL} h_{KL}), \tag{4}$$

$$(\Delta - 2\mu)\, h_{IJ} = 0. \tag{5}$$

Nous cherchons un commutateur de la forme

$$[h_{IJ}(x),\, h_{K'L'}(x')] = A K_{IJ,K'L'} + B\{\nabla_I \nabla_{K'} G^1_{JL'} + \nabla\ \nabla_{K'} G^1_{IL'} + \nabla_I \nabla_{L'} G^1_{JK'} + \nabla_J \nabla_{L'} G^1_{IK'}\} + C\rho_{IJ}\rho_{K'L'} G^0, \tag{6}$$

où $G^0$, $G^1$ sont les propagateurs scalaire et vectoriel, K le propagateur symétrique opérant sur les tenseurs symétriques d'ordre 2; ces trois propagateurs étant associés à l'opérateur $(\Delta - 2\mu)$.

Tenant compte de la condition (4) et posant $A = h/i$, on trouve

$$B = \frac{\hbar}{i}\,\frac{1}{2(\lambda-\mu)} = -\frac{\hbar}{i}\,\frac{1}{\varepsilon^2}, \qquad C = \frac{\hbar}{i}\,\frac{2}{2-n}. \tag{7}$$

En l'absence de terme de masse, et par analogie avec le cas quadridimensionnel [3], nous adopterons comme propagateur

$$[h_{IJ}(x),\, h_{K'L'}(x')] = \frac{\hbar}{i}\left\{ K_{IJ,K'L'} + \frac{2}{2-n}\rho_{IJ}\rho_{K'L'}G^0 \right\}. \tag{8}$$

4. Application a l'étude de la variété quotient $V_4$ munie de la métrique conforme. — Après avoir effectué les variations des $\rho_{IJ}$, nous choisissons

$$\rho_{\alpha\beta} = 0 \quad \text{si } \alpha \neq \beta, \qquad \rho_{\alpha\beta} = -1 \quad \text{si } \alpha = \beta,$$

ce qui revient à considérer une variété $V_n$, extension triviale au-dessus de $V_4$ et à étudier sur cette variété le champ décrit par les variations $h_{IJ}$.

*a. Commutateur du champ gravitationnel varié.* — Dans ces conditions,

$$\delta g^{\star}_{ij} = -\frac{1}{2}\left(\sum_{\alpha=5}^{n} h_{\alpha\alpha}\right)\rho_{ij} + h_{ij}. \tag{9}$$

Utilisant le fait que, d'après les hypothèses adoptées, l'opérateur $\Delta$ est le même dans $V_n$, $V_{n-1}$, ..., $V_4$ et que

$$K_{\alpha\alpha,\alpha'\alpha'} = 2G^0, \qquad K_{ij,k'l'} = \hat{K}_{ij,k'l'}$$

($\hat{K}$ étant le propagateur symétrique de l'opérateur $\Delta$ dans $V_4$); nous obtenons

$$[\delta g^{\star}_{ij},\, \delta g^{\star}_{k'l'}] = \frac{\hbar}{i}\{\hat{K}_{ij,k'l'} - g^{\star}_{ij}g^{\star}_{k'l'}G^0\}. \tag{10}$$

Nous signalons que, dans l'expression de (10), l'entier $n$ a disparu *grâce à l'utilisation de la métrique conforme.* Remarquons que l'emploi de la métrique quotient naturelle aurait conduit à la formule évidente

$$[\delta g_{ij},\, \delta g_{k'l'}] = \frac{\hbar}{i}\left\{\hat{K}_{ij,k'l'} + \frac{2}{2-n}g_{ij}g_{k'l'}G^0\right\}. \tag{10'}$$

Cette dernière formule est inadmissible; le commutateur du champ gravitationnel varié ne pouvant logiquement dépendre de $n$ dans la variété quotient. Seule la formule (10) donne le résultat correct en parfait accord avec la théorie quantique des champs.

*b. Commutateur du champ gravitationnel varié et des champs scalaires $\xi_\alpha$.* — En métrique naturelle de $V_4$, il vient

$$[\delta g_{ij},\, h_{\alpha'\alpha'}] = \frac{\hbar}{i}\,\frac{2}{n-2}g_{ij}G^0,$$

soit un commutateur inadmissible, puisque non nul. Par contre, en termes de métrique conforme, on vérifie aisément que

$$[\delta g^{*}_{ij}, h_{x'x'}] = 0 \quad \text{quel que soit } n. \tag{11}$$

Il est remarquable que la notion de métrique conforme, utilisée antérieurement pour résoudre des problèmes totalement distincts de ceux-ci, conduit encore ici à des résultats physiquement corrects.

5. Cas de $V_5$ et $V_6$. — *a*. En théorie pentadimensionnelle le champ mésonique scalaire neutre est décrit par $\varphi = \sqrt{3/2\chi}\log\xi$ (1), le facteur $\sqrt{3/2\chi}$ ayant été choisi pour mettre en évidence le tenseur impulsion-énergie du champ. Seul ce choix permet d'obtenir l'expression correcte du commutateur correspondant, soit (5)

$$[\delta\varphi, \delta\varphi'] = \frac{h}{i}\frac{1}{\beta^2}G^0.$$

*b*. En théorie hexadimensionnelle (6), outre les relations (10) et (11), on obtient :

Champ mésonique vectoriel neutre :

$$[\delta\psi_i, \delta\psi_{j'}] = -\frac{h}{i}\frac{1}{\beta^2}\hat{G}_{ij'};$$

Champ électromagnétique :

$$[\delta\varphi_i, \delta\varphi_{j'}] = -\frac{h}{i}\frac{1}{\beta^2}\hat{G}_{ij'};$$

Champ mésonique scalaire neutre :

$$[\delta\psi_0, \delta\psi'_0] = \frac{h}{i}\frac{1}{\beta^2}G^0;$$

Champ mésonique scalaire chargé :

$$[\delta\varphi, \delta\varphi'] = \frac{h}{i}\frac{1}{\beta^2}\frac{9}{4}G^0.$$

Seule cette dernière formule ne comporte pas le coefficient classique, mais nous avions déjà remarqué (6) un terme supplémentaire dans le tenseur impulsion-énergie correspondant. En outre, tous les autres commutateurs d'interaction entre champs s'annulent.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) Toute majuscule latine prend les valeurs 1, 2, 3, 4, ..., *n*.
Toute minuscule latine prend les valeurs 1, 2, 3, 4.
Toute lettre grecque prend les valeurs 5, 6, ..., *n*.

(2) P. Pigeaud, *Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 13, 1963, p. 181-217.

(3) A. Lichnerowicz, *Propagateurs et commutateurs en relativité générale*, I. H. E. S., Publications mathématiques, 1961.

(4) L. Mariot et P. Pigeaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 621.

(5) F. Beck, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.

(6) L. Mariot et P. Pigeaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2248.

(*Faculté des Sciences, Dijon*).

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un procédé de conversion en électricité de l'énergie ionisante issue d'un réacteur nucléaire.* Note (*) de M. **Siegfried Klein**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit une nouvelle expérience réalisée dans un canal du réacteur EL 3 à Saclay, relative à l'obtention d'un courant électrique continu à partir d'une vapeur ionisée. L'agent ionisant prépondérant est constitué par les produits de fission issus d'une couche mince d'oxyde d'uranium enrichi. Une force électromotrice importante a été mise en évidence. Le courant électrique mesuré est proportionnel à la puissance du réacteur.

Dans des Notes précédentes [(1) à (11)] nous avons montré qu'on pouvait convertir directement de l'énergie ionisante en électricité; l'ionisation était obtenue, soit thermiquement, soit par rayons X. De plus, un premier essai (10) dans un canal du réacteur EL 3 à Saclay, a qualitativement confirmé ce résultat, l'agent ionisant prépondérant, dans ce cas, était constitué par les produits de fission issus d'une couche mince d'oxyde d'uranium, la vapeur ionisée est de la vapeur d'eau.

Le dispositif expérimental qui a servi pour la nouvelle expérience dans le réacteur nucléaire EL 3 à Saclay est montré dans la figure 1. Un barreau en zircalloy de 20 mm de diamètre et de 30 cm de longueur est maintenu à l'aide d'isolateurs en quartz, au centre d'un tube en acier inoxydable de 67 cm de longueur et de 50 mm de diamètre. Ce tube est intérieurement recouvert d'une très mince couche d'oxyde d'uranium $UO_2$, enrichi à 93 %, sur les 30 cm faisant face au barreau de zircalloy.

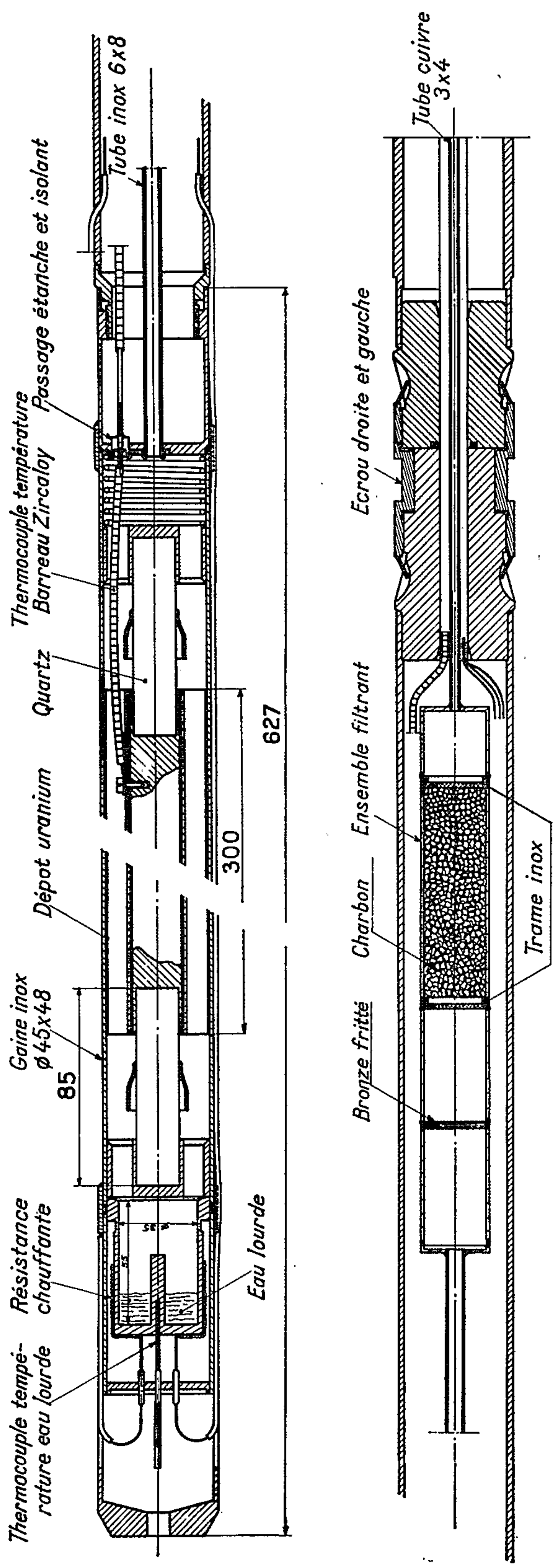
Un petit récipient, également en acier inoxydable, est fixé à l'une des extrémités de ce tube. Ce récipient est thermiquement isolé par de la poudre d'alumine et il est partiellement rempli d'eau lourde.

L'autre extrémité du tube est fermée par un bouchon comportant un passage étanche en alumine pour les thermocouples permettant la mesure de la température du barreau et celle de l'eau. Le thermocouple fixé sur le barreau sert également à la mesure de la force électromotrice. L'appareil est sous vide.

Lorsque ce dispositif est introduit dans un canal du réacteur il baigne dans l'eau lourde de ce dernier, de ce fait le tube est refroidi lors du fonctionnement du réacteur, la température de l'eau lourde ne dépassant pas 40°C. Par contre, le barreau s'échauffe en raison du rayonnement $\gamma$ auquel il est soumis.

Ainsi on obtient une électrode froide et une électrode chaude. L'eau contenue dans le récipient s'échauffe également et le dispositif se remplit de vapeur d'eau qui se condense sur la paroi froide.

Ces vapeurs sont essentiellement ionisées par les produits de fission émis par la couche d'oxyde d'uranium $UO_2$ dont le tube en acier est recouvert. La figure 2 montre la tension recueillie entre les deux électrodes



Tube inox 6x8
Passage étanche et isolant
Thermocouple température
Barreau Zircaloy
Quartz
Dépot uranium
Gaine inox
ϕ45x48
85
Résistance
chauffante
Thermocouple tempé-
rature eau lourde
Eau lourde
300
627
Tube cuivre
3x4
Ecrou droite et gauche
Ensemble filtrant
Charbon
Bronze fritté
Trame inox


Fig. 1.

en fonction de la température de l'électrode chaude. Comme dans toutes les expériences précédentes, l'électrode froide est de nouveau positive par rapport à l'électrode chaude. La figure 3 donne le courant recueilli en fonction de la puissance du réacteur lorsque le circuit électrique est fermé sur une résistance de 100 Ω.

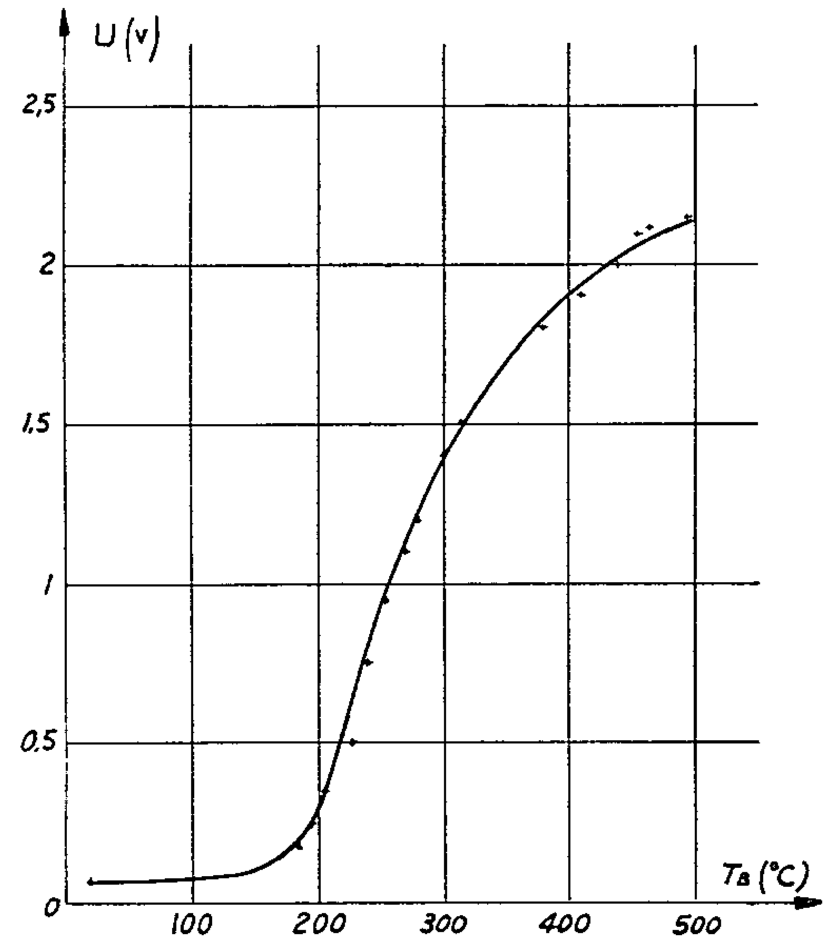



Fig. 2.

Dans une première estimation très approximative, le courant théorique maximal qu'il serait possible de recueillir dans les conditions de l'expérience pourrait être estimé de la façon suivante :

Quand la puissance du réacteur est de 10 MW, la couche d'oxyde d'uranium est soumise à un flux de neutrons de $10^{13}$ par centimètre carré

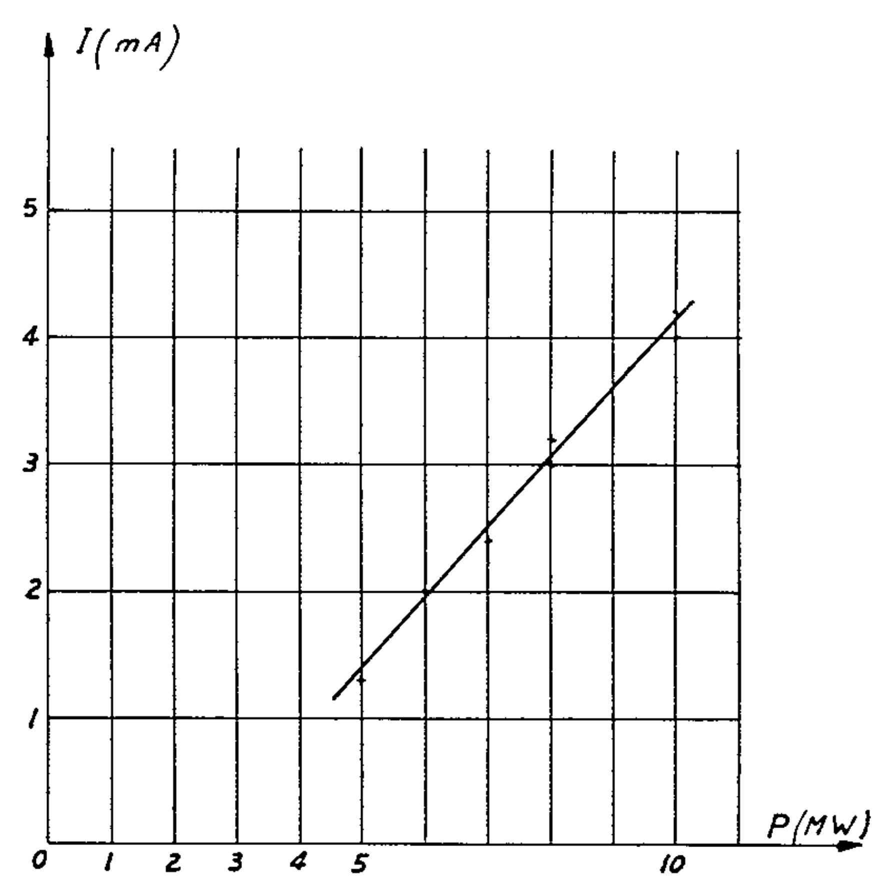



Fig. 3.

et par seconde. La température de l'eau dans le convertisseur est 55°C (fixant ainsi la pression de vapeur à environ 100 mm de mercure). Le flux de neutrons engendre $3.10^{10}$ produits de fission par centimètre carré et par seconde. Un atome de fission crée à la pression atmosphérique en moyenne $10^6$ paires d'ions par centimètre cube, soit à la pression de 100 mm de mercure sensiblement $10^5$ paires d'ions par centimètre cube. La surface de la couche d'oxyde d'uranium est 450 cm². Par conséquent, le nombre total de paires d'ions formées par seconde est $14.10^{17}$, ce qui correspond à un courant d'environ 200 mA. Ce calcul est plutôt optimiste étant donné que le nombre de produits de fission pouvant quitter la surface émettrice est 1/3 du nombre total créé, ramenant ainsi le courant théorique maximal à environ 60 mA.

La courbe de la figure 3 montre que le courant débité sur 100 Ω est proportionnel à la puissance du réacteur jusqu'à 10 MW. A 10 MW la puissance maximale est obtenue lorsque le générateur débite sur une résistance de 370 Ω. Le courant est alors 2,9 mA sous 1,07 V, soit 3,1 mW.

Nous pensons qu'on pourrait augmenter la puissance recueillie en agissant sur trois facteurs :

1° la pression : 1 atm ou plus;

2° le poids d'oxyde d'uranium : dans cette expérience le poids d'oxyde d'uranium déposé par centimètre carré est 0,5 mg. Il est possible de faire des dépôts cinq fois plus importants sans que les produits de fission ne soient arrêtés par la couche;

3° le flux de neutrons, qui peut aller jusqu'à $5.10^{14}$ par centimètre carré et par seconde.

Il nous semble que le point essentiel de cette expérience réside dans le fait que le courant électrique mesuré augmente proportionnellement avec l'intensité du rayonnement ionisant et que la force électromotrice dépasse 2 V.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) S. Klein, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 657.
(2) S. Klein, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2492.
(3) S. Klein, *Proc. 5th. Int. Conf. Ionisation Phenomena in Gases*, Munich, 1961.
(4) S. Klein, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1946.
(5) S. Klein et M. Surdin, *Comptes rendus*, 254, 1963, p. 2363.
(6) J. R. Cozens et A. von Engel, *Nature*, 193, 1962, p. 1170.
(7) S. Klein, *Conf. held at the Central Electricity Research Labor.*, Neetherhead Surrey (Angleterre), 7-11 May 1962.
(8) M. Surdin, *J. Phys. Rad.*, 23, n° 5, 1962, p. 297.
(9) S. Klein et J. Preve, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 588.
(10) A. von Engel et J. R. Cozens, *Proc. Phys. Soc.*, 82, 1963, p. 85.
(11) S. Klein, 6e *Conf. int. sur les phénomènes d'ionisation dans les gaz*, 8-13 juillet 1963.

(*Service d'Électronique physique,*
*Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Température de spin dans le référentiel tournant en résonance électronique.* Note (*) de M<sup></sup>lle **Geneviève Lhôte**, MM. **Jean-Loup Motchane** et **Jean-Gérard Théobald**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que l'hypothèse de l'existence d'une température de spin dans le référentiel tournant permet d'interpréter des expériences de saturation dans certains échantillons paramagnétiques.

Dans la présente Note, on étudie le comportement d'un système de spins électroniques dans un solide paramagnétique, placé dans un champ magnétique fort, uniforme et constant $H_0$ et soumis à un champ de radiofréquence $H_1$ tournant à la vitesse angulaire $\omega$, perpendiculaire à $H_0$ d'intensité suffisante pour que le signal d'absorption soit saturé ([2]), c'est-à-dire tel que

$$H_1 \gg \frac{1}{\gamma t_1}.$$

En présence d'un champ de modulation $\delta(t) = H_m \sin \Omega t$ parallèle à $H_0$, tel qu'on ait

$$\frac{1}{t_1} < \Omega < \gamma \frac{H_1^2}{H_m} \quad \text{et} \quad \frac{H_1}{H_m} \gg 1, \tag{1}$$

où $t_1$ est le temps de relaxation spin-réseau, la projection de l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$ sur la direction du champ tournant $H_1$ s'écrit ([3])

$$\langle M \rangle_x - \langle M \rangle_{x\,\text{éq}} = \text{Cte} + S_1 \sin \Omega t + S_2 \cos 2\Omega t, \tag{2}$$

$\langle M \rangle_{x\,\text{éq}}$ représente la valeur de $\langle M \rangle_x$ en régime permanent, $S_1$ et $S_2$ sont donnés par ([3])

$$\left\{\begin{aligned} S_1(\Delta) &= -\frac{H_m}{H_1} \frac{H_1 \Delta}{\Delta^2 + H_1^2 + H_L^2} \langle M \rangle_{x\,\text{éq}}(\Delta), \\ S_2(\Delta) &= \frac{1}{4}\left(\frac{H_m}{H_1}\right)^2 H_1^2 \frac{2\Delta^2 - (H_1^2 + H_L^2)}{(\Delta^2 + H_1^2 + H_L^2)^2} \langle M \rangle_{x\,\text{éq}}(\Delta). \end{aligned}\right. \tag{3}$$

$\Delta = H_0 - (\omega/\gamma)$ est l'écart à la résonance, $H_L$ est le « champ local » défini dans le référentiel tournant.

Les figures 1 et 2 montrent respectivement les enregistrements expérimentaux de $S_1$ et $S_2$ en fonction de $\Delta$, obtenus par une détection de phase pour un charbon de dextrose paramagnétique. Les courbes expérimentales sont bien représentées par les expressions théoriques ([3]).

*Mesure du champ local* $H_L$. — D'après (3), $S_2(\Delta)$ s'annule pour

$$(\Delta_{S_2})^2 = \frac{1}{2}(H_L^2 + H_1^2). \tag{4}$$

La figure 3 montre les variations expérimentales de $(\Delta_{S_2})^2$ en fonction de $H_1^2$. On constate que lorsque les conditions (1) sont réalisées, la courbe

est bien une droite de pente 1/2. L'ordonnée à l'origine de cette droite permet de déterminer $H_L^2$. Lorsque $H_1$ tend vers zéro, $\Delta_{S_z}^2$ tend vers une valeur déduite des équations de Bloch [3]. Il existe une région intermédiaire où la variation de $\Delta_{S_z}^2$ en fonction de $H_1^2$ n'obéit pas à la relation (4). Cette région correspond à une valeur de $H_1$ trop faible pour qu'il puisse s'établir une température de spin unique dans le système tournant. La valeur de $H_L^2$ déduite de la figure 3 est 0,72 gauss².

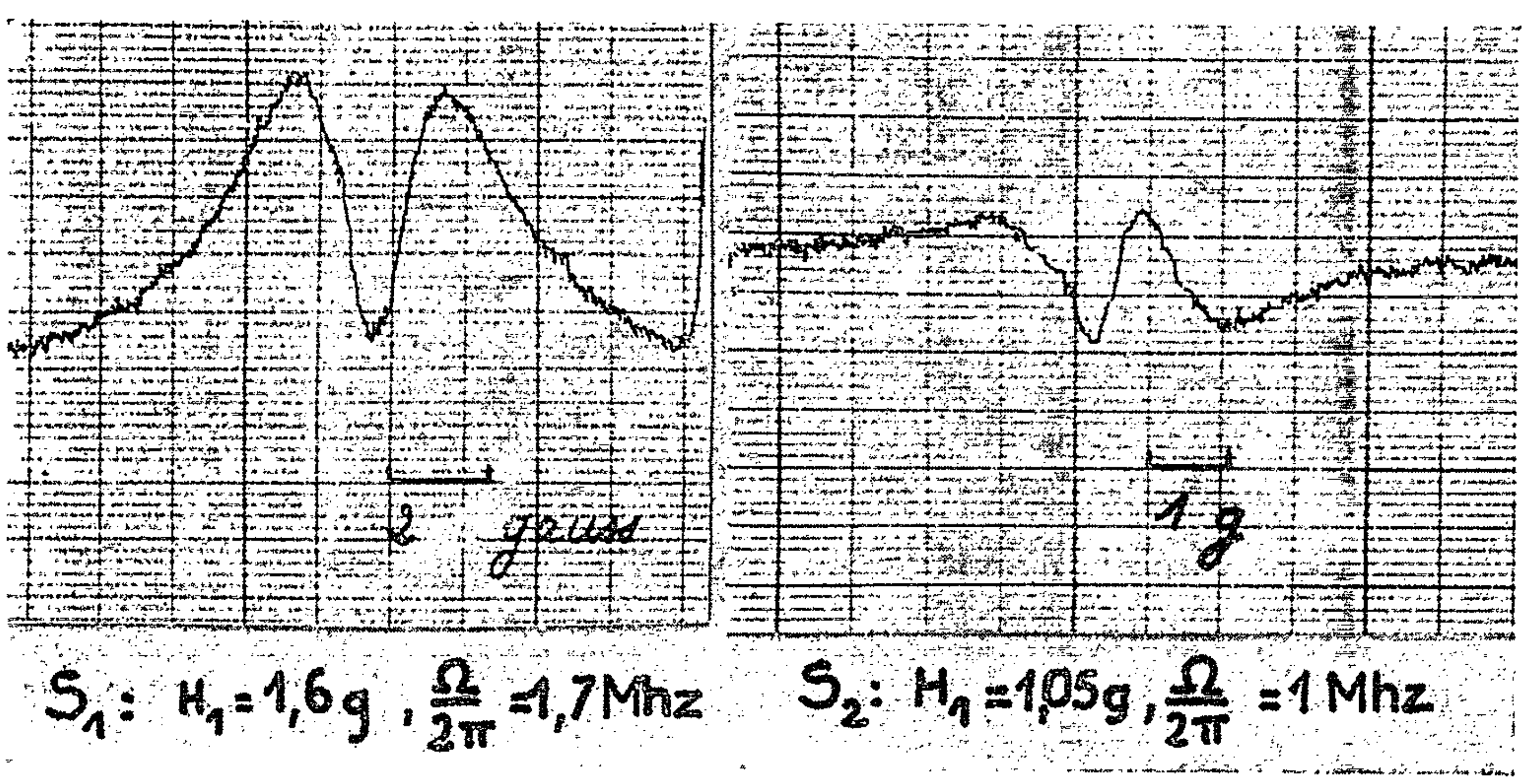



Fig. 1. Fig. 2.

Le second moment de la raie de résonance due à l'interaction dipolaire $H_{ss}^2$ a été calculé en supposant que les spins électroniques étaient répartis dans une poudre cubique. $H_{ss}^2$ est alors donné par [6]

$$H_{ss}^2 = 5,1\,S(S+1)\,(g\beta n)^2, \tag{5}$$

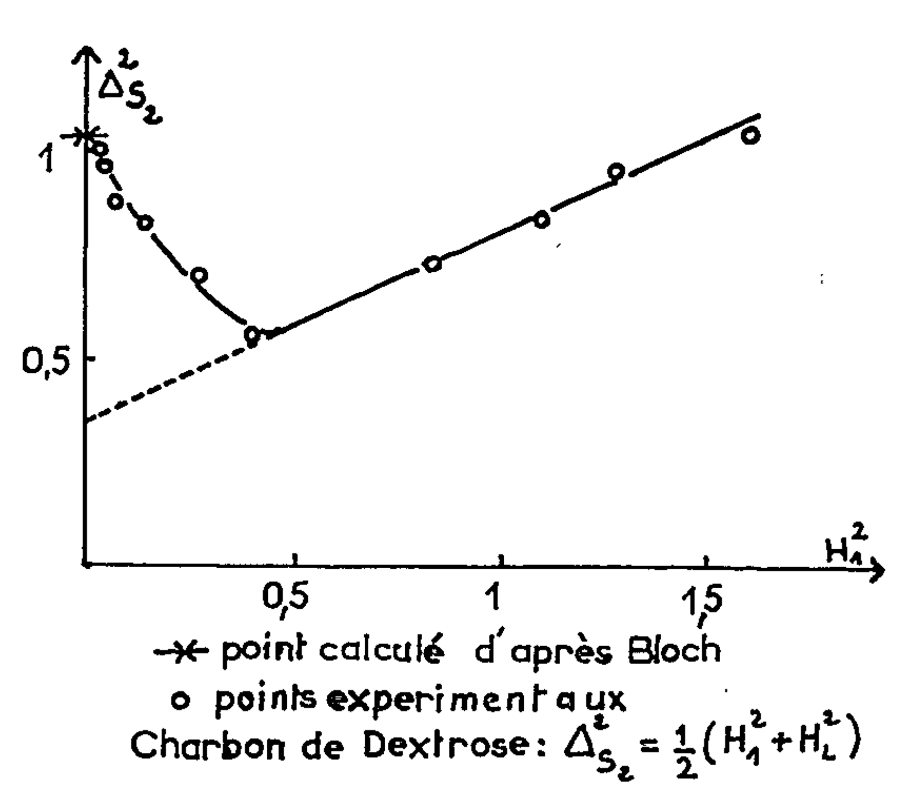



Fig. 3.

où $g$ est le facteur de Landé, $\beta$ le magnéton de Bohr et $n$ le nombre de spins électroniques par centimètre cube. On a trouvé $H^2_{ss} = 0{,}33$ gauss$^2$ pour $n = 1{,}6\ 10^{19}$ centre/cm$^3$.

L'expression théorique du champ local pour un échantillon ne contenant que des spins électroniques, ce qui est le cas présent, est [(1), (4)]

$$H^2_L = \frac{1}{3} H^2_{ss} + \frac{S(S+1)}{h^2\gamma^2 N} \sum_{j<k} J^2_{jk}, \tag{6}$$

où $J_{jk}$ représente l'énergie d'échange entre le spin $j$ et le spin $k$ et N le nombre total de centres. Des relations (5) et (6) on déduit l'énergie d'échange moyenne J. On a trouvé J = 1,5 Mhz.

Des expériences analogues ont été faites sur des charbons naturels sur un radical libre de triparaaminophénylaminium et sur du lithium métallique dans un cristal de fluorure de lithium.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) A. AGRAGAM, *Les principes du Magnétisme nucléaire*, Dunod, Paris, 1961.
(2) G. LHÔTE, J. L. MOTCHANE et J. G. THEOBALD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 630.
(3) G. LHÔTE et J. G. THEOBALD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1248.
(4) A. REDFIELD, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.
(5) I. SOLOMON et J. EZRATTY, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 78.
(6) J. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de la Faculté des Sciences de Besançon.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Étude des prédécharges sous très basses pressions.* Note (*) de MM. **Jean Mazeau** et **Max Goldman**, présentée par Jean-Jacques Trillat.

L'association d'observations optiques et de mesures électriques a permis de délimiter différents régimes de prédécharges au cours du conditionnement des électrodes et, ce faisant, de déterminer dans quelles conditions ont été obtenus les résultats présentés antérieurement par divers auteurs. C'est ainsi que nous avons observé qu'un courant continu, souvent considéré comme résultant d'une émission de champ, n'apparaît que s'il y a eu, au préalable une altération superficielle des électrodes. Son apparition est accompagnée par la formation de « spots » lumineux sur l'anode ou sur les deux électrodes. Il est à remarquer que le canal disruptif se forme souvent en dehors de ces « spots ».

L'étude de la conduction électrique, dans le stade des prédécharges, entre deux électrodes dans le vide, a fait l'objet de nombreux travaux, en particulier dans le cas des microdécharges [(1) à (4)]. Elle avait pour but d'analyser la nature du courant [(1), (5)] et le mécanisme qui pouvait conduire à la décharge.

Nous nous proposons d'examiner, pour les mêmes électrodes, l'évolution dans le temps des phénomènes lumineux et du courant associé dans le domaine des prédécharges.

Ces dernières ont été étudiées à une pression de $10^{-5}$ à $10^{-7}$ mm de mercure (vide dynamique, pompes à diffusion d'huile, piège à azote liquide, baffle au fréon). Les électrodes étaient des disques de cuivre commercial de 20 mm environ de diamètre, polis mécaniquement au buffle et nettoyés au trichloréthylène et à l'alcool éthylique. Pour des tensions continues de 0 à 120 kV, la distance interélectrode était de 1 à 5 mm. Les phénomènes lumineux ont été observés avec un amplificateur de brillance de gain 10 000, associé à une caméra « Polaroïd » (films de 10 000 A. S. A.).

Avec des électrodes vierges, l'application d'une tension continue se traduit par un régime de courant impulsionnel ou « *microdécharges* » (1). Nous appellerons ces impulsions : *impulsions de dégazage.* Simultanément à ces impulsions, apparaissent une émission de rayons X et une lueur concentrée localement sur la surface des électrodes (*fig.* 1*a*, 1*b* et 1*c*). Bien que le parallélisme des électrodes ne soit pas parfait, ces lueurs ne présentent pas de gradient de luminosité, tel que le voudrait le processus de multiplication déjà proposé (1). Par ailleurs, une capacité de $3.10^{-3}$ μF étant en parallèle avec le système d'électrodes, toute impulsion entraîne au maximum une chute de tension d'une dizaine de volts.

Il semblerait donc que la chute de tension interélectrode, entraînant une diminution du coefficient de multiplication, ne soit pas responsable de la cessation d'une impulsion, mais que les conditions d'alimentation de la surface en matériaux (gaz occlus, impuretés des électrodes) y contribueraient fortement.

Après un temps de formation, on observe généralement un régime caractérisé par une série d'impulsions (durée : 50 à 100 μs; amplitude de 0,1 à 1 μA) dont la fréquence et l'amplitude croissent au cours du temps, toutes choses égales par ailleurs. Cette multiplication conduit à une grande impulsion (durée : 500 μs à 1 ms; amplitude de 1 à 10 μA) qui disparaît ensuite, puis le cycle recommence (*fig.* 2). Avec l'appareillage utilisé, seule la lueur associée à la grande impulsion était visible.

Après ce premier stade de formation, si l'on monte suffisamment la tension, tout en restant en dessous de la tension disruptive, on observe

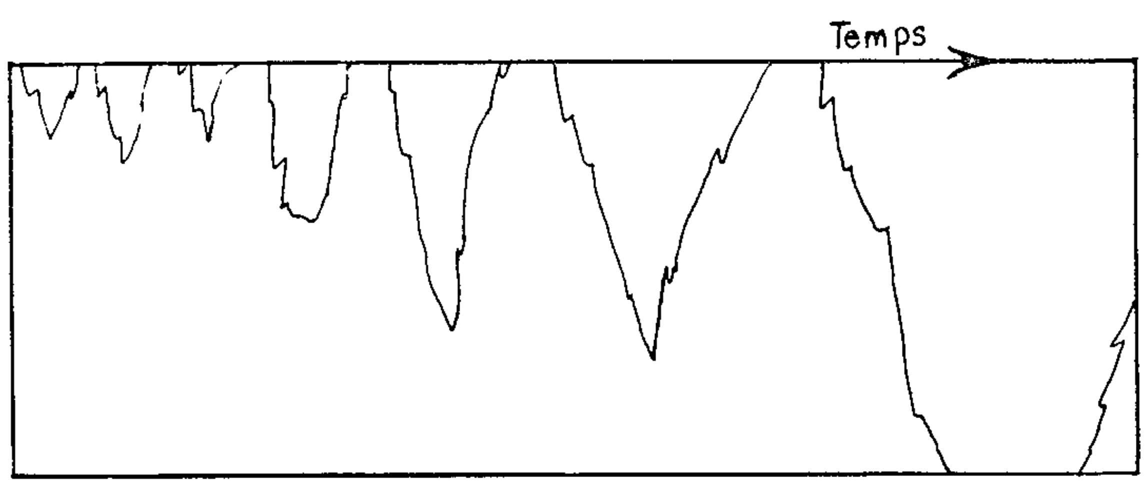



Fig. 2. — Schéma de multiplication des impulsions.

des « *microclaquages* » à la suite desquels peut prendre place un nouveau régime qui se traduit par l'apparition simultanée d'un courant sensiblement continu ([6]) (*fig.* 3) et de taches lumineuses localisées sur l'anode (*fig.* 4) (spots anodiques).

A ce courant permanent peut se superposer le régime de microdécharges, c'est-à-dire impulsions de courant (*fig.* 5) et lueur interélectrode (*fig.* 6). Notons que cette lueur peut se situer en dehors du « spot ». Après un conditionnement plus prolongé, les « spots » peuvent se situer sur l'anode, ou sur les deux électrodes. Ils apparaissent (*fig.* 7) très rarement sur la cathode seulement où ils sont assez difficilement reproductibles et souvent fugaces.

Lorsque les courbes courant-tension associées à ces phénomènes lumineux présentent une variation de pente ([7]), la luminosité des « spots » anodiques croît brusquement; un nouveau phénomène semble se superposer au précédent.

Si l'on monte encore la tension, on peut être conduit à de nouveaux microclaquages sans que ces derniers aient obligatoirement le « spot » existant comme origine (*fig.* 8).

Après de tels microclaquages, les « spots » peuvent rester identiques à eux-mêmes, disparaître, ou encore se déplacer ou se multiplier. Remarquons qu'un « spot » obtenu dans ces conditions, à une tension donnée, reste observable jusqu'à des tensions beaucoup plus basses. Si l'on monte la tension, les « spots » deviennent de plus en plus lumineux

et peuvent même, près de la tension disruptive, être vus à l'œil nu ou avec des appareils d'optique classiques [(8), (9)]. Il résulte donc de ces quelques observations que pour des électrodes ayant peu travaillé, l'apparition de « spots » semble être conditionnée par des microclaquages préalables; ces « spots » se forment en premier lieu sur l'anode. Par contre, lorsque les électrodes ont longuement travaillé, le régime de « spots » a lieu à des tensions beaucoup plus basses, sans impulsions de courant ni microclaquages préalables.

Quelles interprétations peut-on donner des phénomènes observés ? On peut dire qu'un, ou plusieurs microclaquages conduisent à la formation de pointes (10) sur les électrodes. Il semblerait que les seules microdécharges (11), tout au moins au cours de nos expériences, n'y suffisent pas. Les électrons se concentreraient alors sur une pointe anodique, la chaufferaient et formeraient un « spot » qui pourrait être du métal en fusion. Des ions positifs seraient formés; lorsque leur charge serait suffisante, les électrons seraient freinés d'où une diminution du coefficient de multiplication et un régime stable de courant.

D'autre part, comme on peut raisonnablement penser que l'axe des pointes n'est pas perpendiculaire au plan des électrodes, les ions positifs suivraient les lignes de champ; les lignes de courant se resserrant alors, conduiraient à la formation d'un « spot » cathodique, qui, par conséquent, ne se trouverait pas en face du « spot » anodique (*fig.* 7).

*En définitive*, il ressort que les courants de prédécharges se présentent différemment suivant les stades où on les observe :

1° un régime de microdécharges qui est caractérisé par une non localisation des phénomènes lumineux et qui correspond essentiellement au dégazage;

2° un régime où les impulsions s'amplifient les unes après les autres jusqu'à formation d'une impulsion géante (par rapport aux précédentes); ces deux régimes ne sont pas observés avec des électrodes préalablement dégazées [(6), (11)];

3° un régime de courant à faibles variations qui n'apparaît que s'il y a eu des microdécharges, des microclaquages ou encore un dégazage

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Microdécharges observées pour différentes distances interélectrodes (la cathode est en haut des figures). (G × 6.)

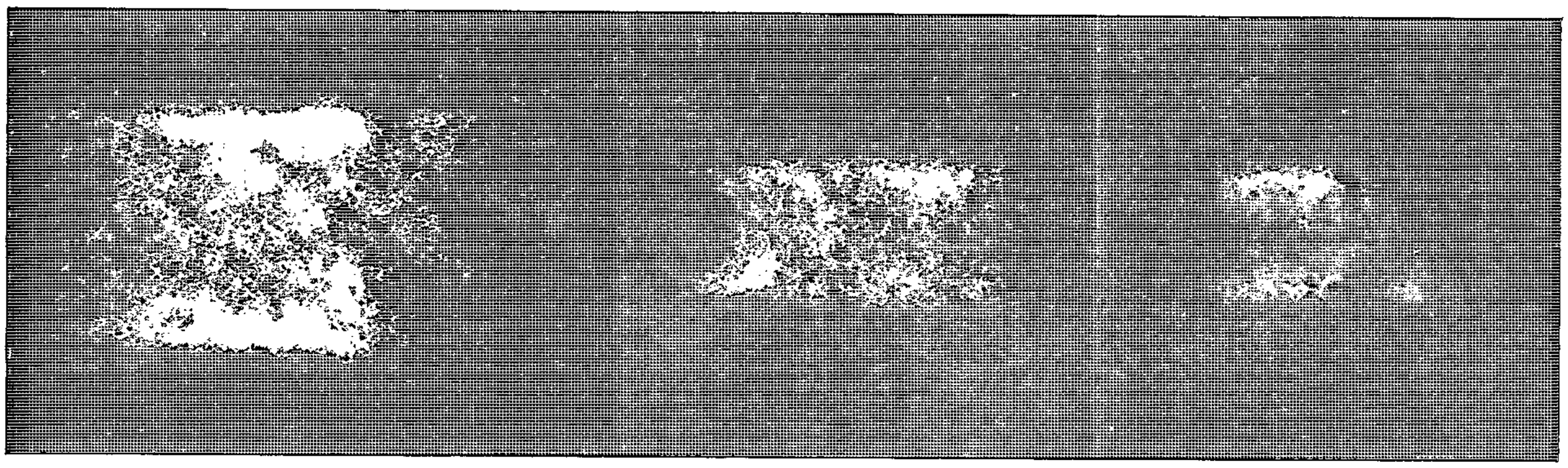
Fig. 3. — Le balayage supérieur représente un courant nul.

Fig. 4. — Spot anodique. (*En haut* : cathode; *En bas* : anode.)

Fig. 5. — Impulsion et courant continu; le balayage supérieur correspond à un courant nul.

Fig. 6. — Spot anodique et microdécharge.

MM. Jean Mazeau et Max Goldman.



*a* *b* *c*

Fig. 1.

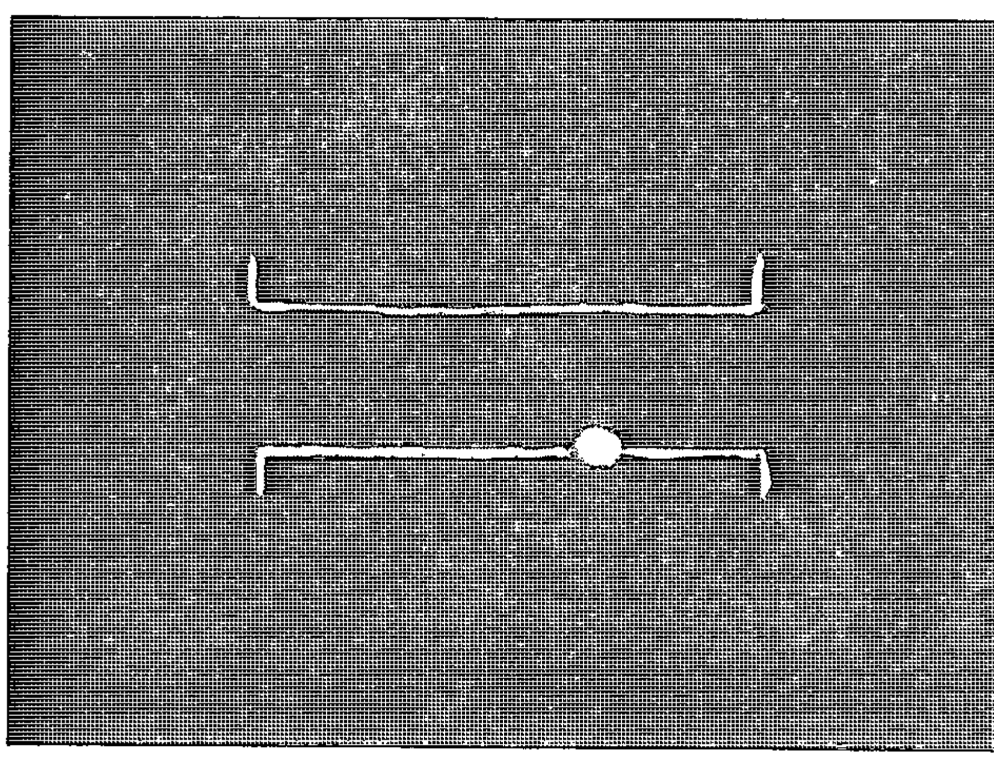


Fig. 4.

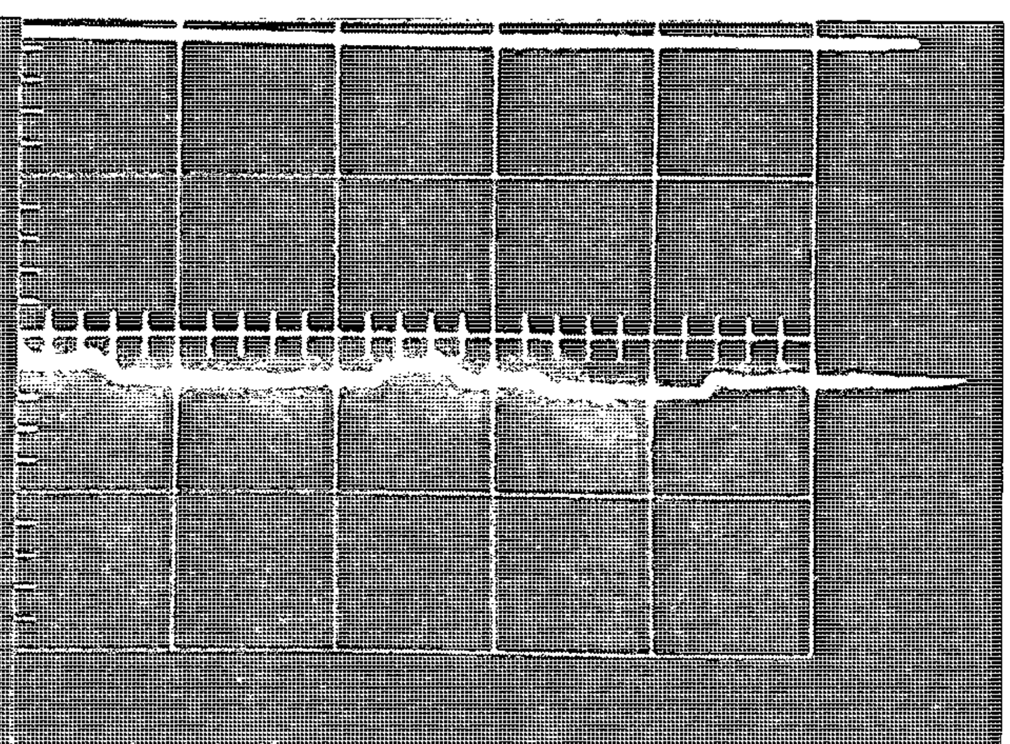


Fig. 3.

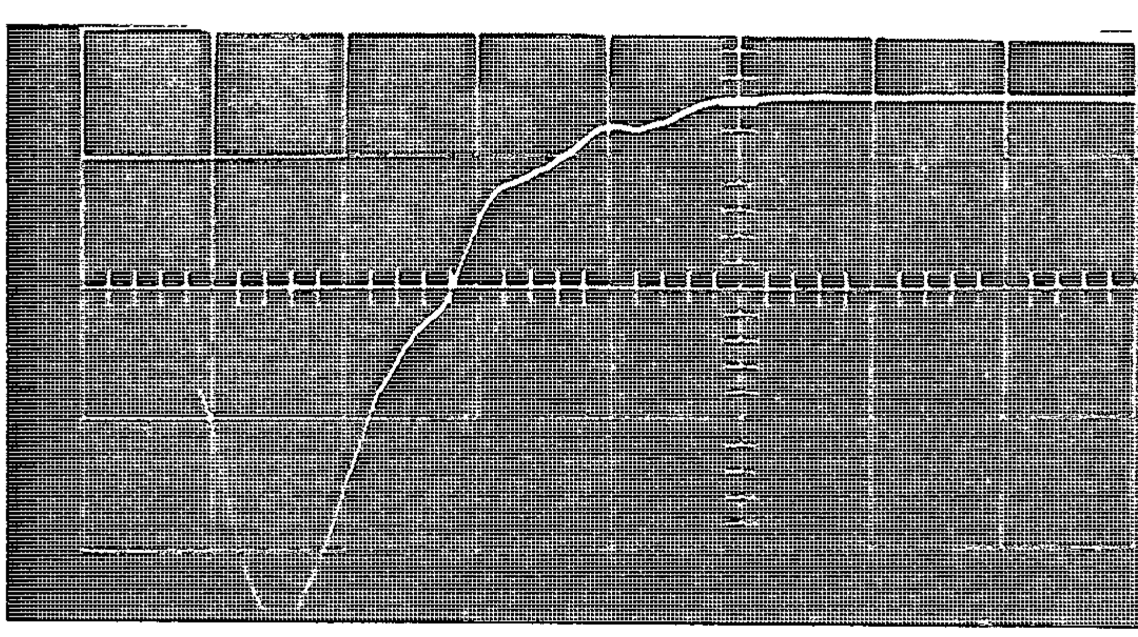


Fig. 5.

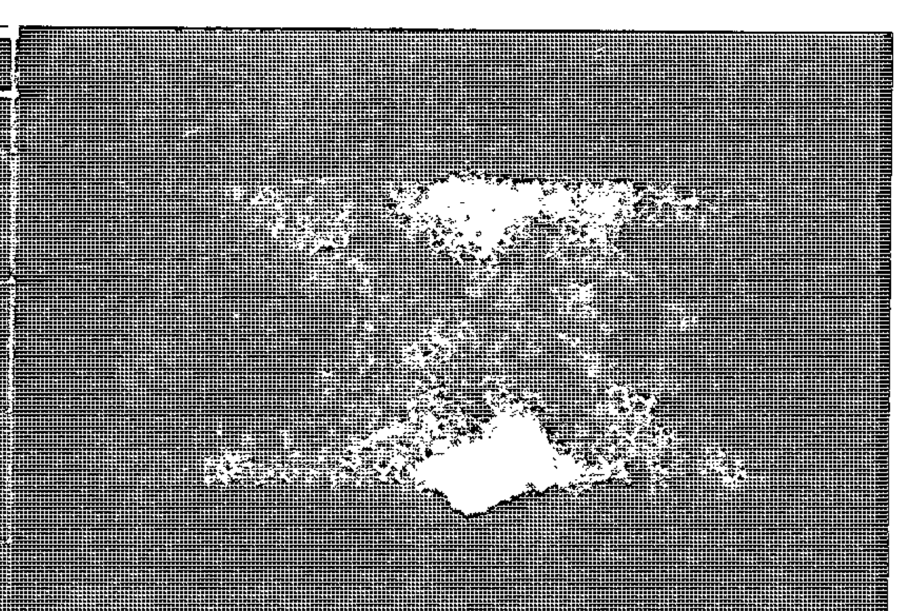


Fig. 6.

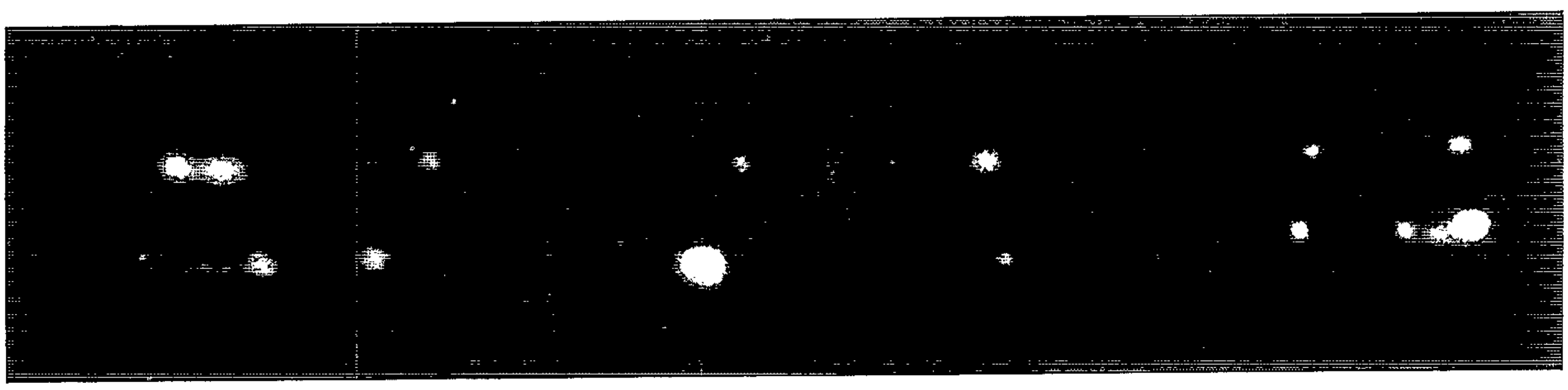


Fig. 7.

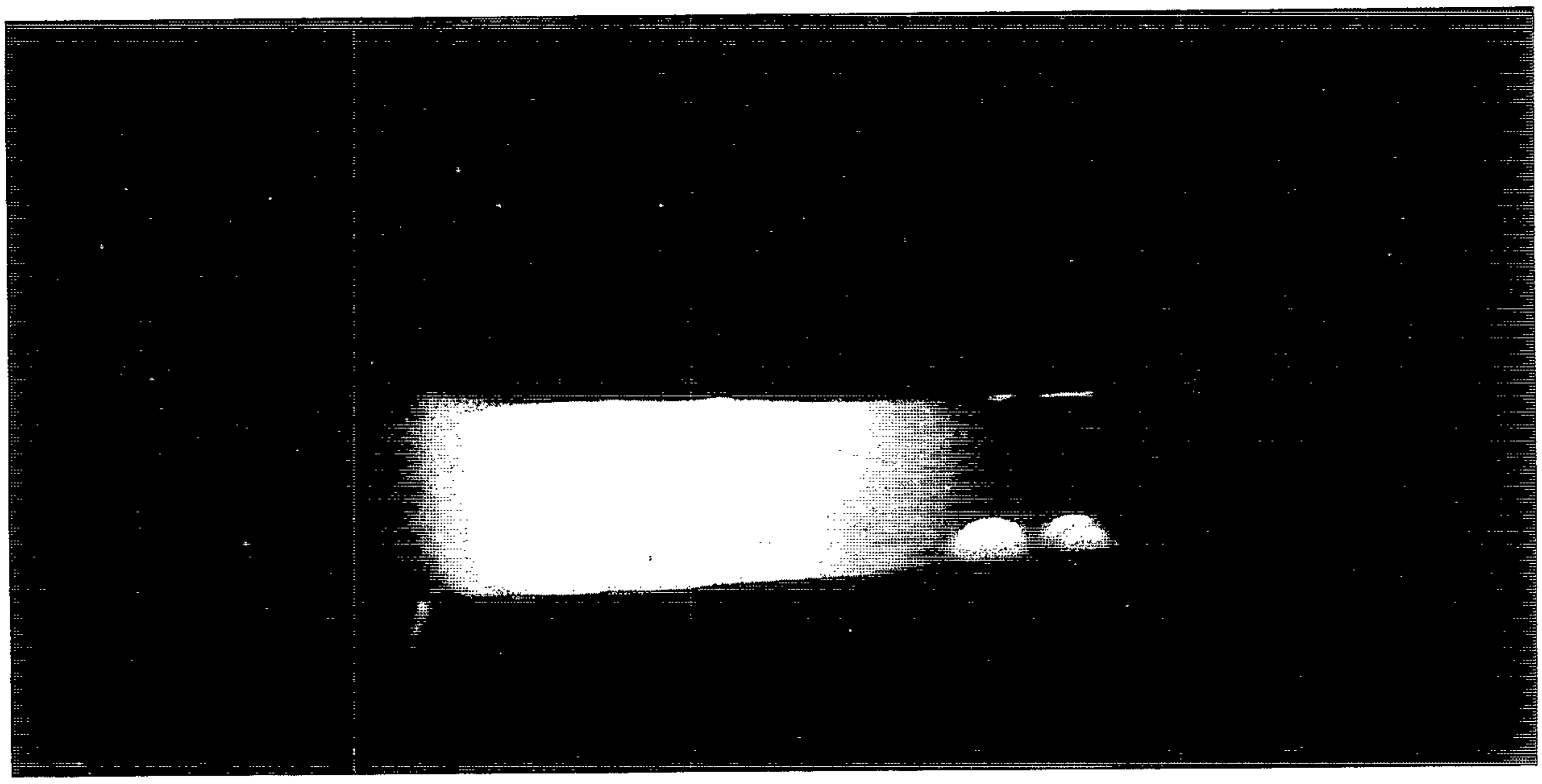


Fig. 8

Fig. 7. — Spots sur anode et cathode (la cathode est en haut des figures).
Fig. 8. — Spot sur l'anode et microclaquage.

des électrodes par chauffage ([11]), c'est-à-dire une modification de la surface des électrodes. Le courant se trouve alors localisé sur les aspérités de la surface.

Ce dernier régime, permanent, est donc lié au conditionnement des électrodes, et est caractérisé par la formation de « spots ». Les « spots », stables, qui peuvent précéder un microclaquage, n'en sont pas d'une façon générale l'origine, ce qui n'exclut pas pour autant la possibilité de la formation instantanée d'un « spot » avant tout microclaquage.

Par ailleurs, la présence des spots anodiques et cathodiques permet d'expliquer le transport de matériaux ([1]) entre les électrodes et de supposer que ce transport se fera d'abord de l'anode vers la cathode [les spots semblant apparaître d'abord à l'anode, observation incompatible avec l'hypothèse de L. Cranberg ([12]) à ce stade de la décharge].

Notons enfin qu'avec d'autres systèmes d'électrodes (pointe positive et plan négatif, pointe négative et plan positif), nous observons des régimes semblables [les régimes (1) et (2) étant toutefois écourtés]. Les premiers « spots » apparaissent sur l'anode, mais pas obligatoirement à l'extrémité de la pointe lorsque celle-ci est positive, ou en face d'elle lorsque celle-ci est négative.

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) R. ARNAL, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 830.
([2]) W. K. MANSFIELD et R. L. FORTESCUE, *Brit. J. App. Phys.*, 8, 1957, p. 73.
([3]) W. K. MANSFIELD, *Brit. J. Appl. Phys.*, 11, 1960, p. 454.
([4]) L. V. TARASOVA et A. A. RAZIN, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 4, 1960, p. 879.
([5]) L. I. PIVOVAR, V. M. TUBAEV et V. I. GORDIENKO, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 2, 1957, p. 909.
([6]) F. LLEWELLYN JONES et W. D. OWEN, *VI^e Conférence internationale sur les Phénomènes d'ionisation dans les gaz*, Paris, 1963.
([7]) J. MAZEAU, A. ZEITOUN et M. GOLDMAN, *J. Phys. Rad.*, Lettre à l'éditeur (sous presse).
([8]) DALE J. DEGETTER, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 919.
([9]) R. P. LITTLE et W. I. WHITNEY, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 2430.
([10]) A. A. RAZIN, I. B. TARASOVA et B. A. CUKERMAN, *Radiotekl i Elektron S. S. S. R.*, 5, 1960, p. 666.
([11]) L. I. PIVOVAR et V. I. GORDIENKO, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 7, 1963, p. 908.
([12]) L. CRANBERG, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 518.

(*Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique,*
67, *rue Maurice-Gunsbourg, Ivry, Seine.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Émission stimulée de nouvelles transitions infrarouges dans les gaz rares.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Otto, Roland Cagnard, Rolland Echard** et **Roger der Agobian**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)] nous avions publié les résultats obtenus en effectuant l'analyse spectrale d'un laser à gaz à hélium-néon. Ce travail a été poursuivi et étendu par l'utilisation de décharges dans les autres gaz rares. Il nous a permis d'observer cinq nouvelles transitions stimulées. Le tableau I donne quelques caractéristiques des raies.

Tableau I.

| Gaz. | $P_{opt}$ (torr) He. | $P_{opt}$ (torr) Ne. | Transition proposée. | Longueur d'onde mesurée (air). | Nombre d'ondes ($cm^{-1}$) exp. | Nombre d'ondes ($cm^{-1}$) calc. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| He-Ne | 0,34 | 0,06 | $2s_2-3p_4$ | 23 951,1 | 4 173,92 | 4 174,01 |
| Ar | 0,012 | | $2p_5-3d_5$ | 20 985,1 | 4 763,85 | 4 763,77 |
| Ar | 0,018 | | $2p_2-3d_3$ | 21 533,4 | 4 642,56 | 4 642,52 |
| Kr | 0,016 | | $2p_7-3d_5$ | 24 258,7 | 4 121,00 | 4 120,81 |
| Xe | 0,005 | | $2p_{10}-3d_3$ | 32 742,9 | 3 053,18 | 3 053,63 |

Comme on peut le remarquer sur la figure 1, la transition $2s_2-3p_4$ du néon ($\lambda = 23\,951$ Å) a ses deux niveaux supérieur et inférieur en relation avec les niveaux métastables de l'hélium. Le niveau supérieur est relié à $2^1S$ par l'intermédiaire de la transition $3p_4-3s_2$, le niveau inférieur est directement peuplé par $2^3S$. Remarquons que nous avions pu observer précédemment des transitions dont soit le niveau supérieur (1), soit le niveau inférieur (2) était en relation avec l'un des métastables de l'hélium.

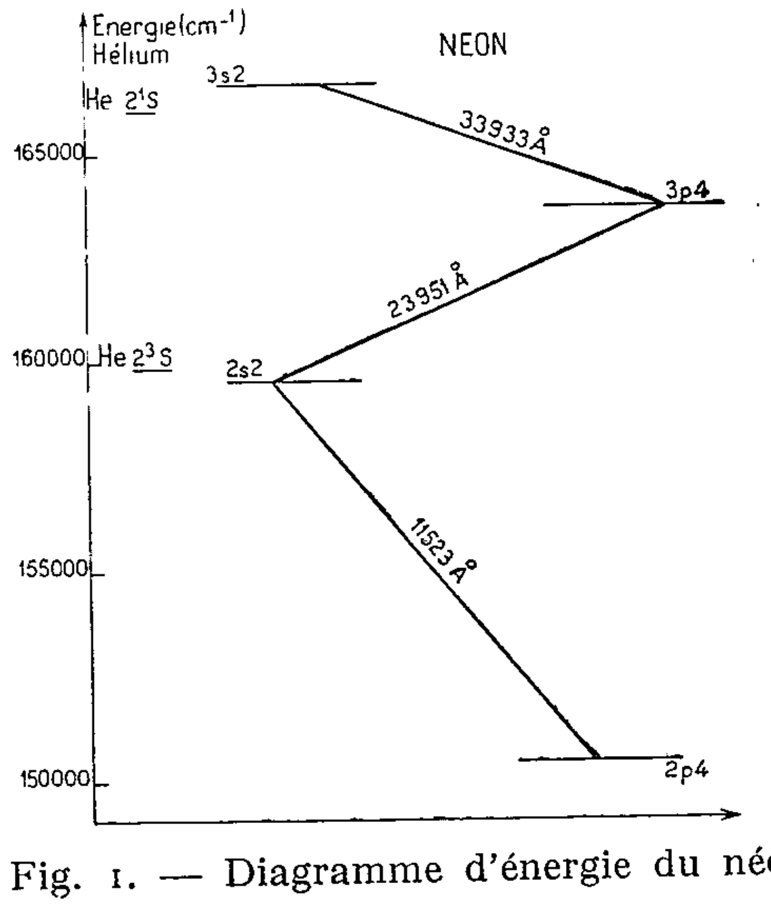



Fig. 1. — Diagramme d'énergie du néon.

Notons également que cette transition fait partie d'une cascade de trois transitions stimulées. La figure 2 représente les variations de l'intensité de cette raie avec la pression.

Indiquons ici, que nous n'avons jamais pu observer dans nos conditions expérimentales la raie à 2,37 μ pour laquelle a été proposée une des transitions $3\,p_9 - 4\,d_{1,2,3,4}$ (3).

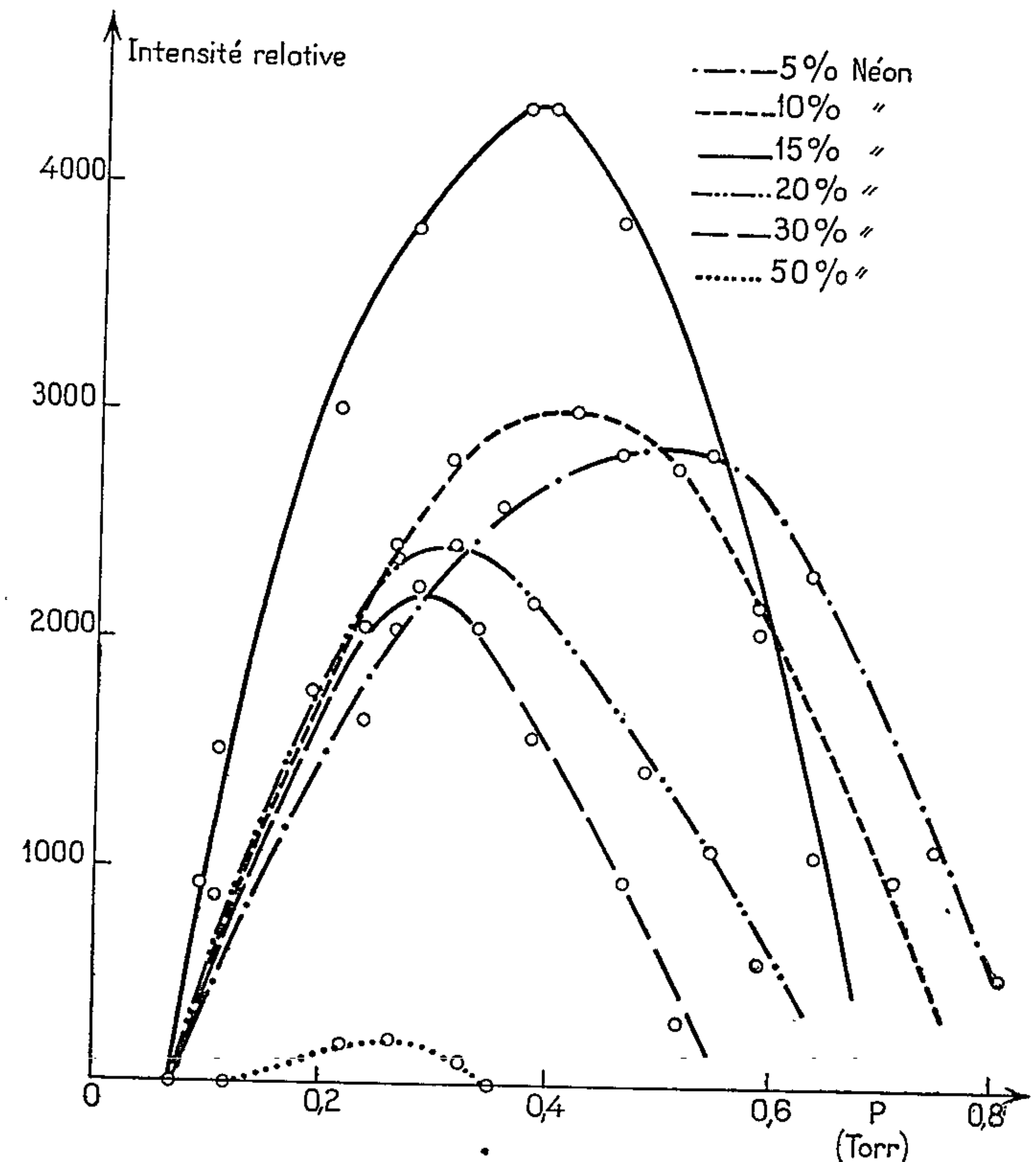



Fig. 2. — Intensité de la raie 23 951 Å du néon.

Les quatre transitions observées dans l'argon, le krypton et le xénon complètent la liste des transitions observées dans ces gaz par Patel et coll. [(4), (5), (6)]. Pour ces quatre raies nous avons également pu constater que l'addition d'hélium accroît leur intensité.

(*) Séance du 2 mars 1964.


(1) R. Cagnard, R. der Agobian, R. Echard et J. L. Otto, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1044.

(2) R. der Agobian, J. L. Otto, R. Echard et R. Cagnard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3844.

(3) F. Gires, G. Mayer et M. Paillette, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3438.

(4) C. K. N. Patel, W. R. Bennett Jr., W. L. Faust et R. A. Mac Farlane, *Phys. Rev. Let.*, 9, 1962, p. 102.

(5) W. L. Faust, R. A. Mac Farlane, C. K. N. Patel et C. G. B. Garrett, *Appl. Phys. Let.*, 1, 1962, p. 85.

(6) R. A. Mac Farlane, W. L. Faust, C. K. N. Patel et C. G. B. Garrett, 3e *Congrès International d'Électronique quantique*, Paris, 11-15 février 1963.


(*Laboratoire Central de Télécommunications,*
*46, avenue de Breteuil, Paris, 7e.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Étude de la diffusion multiple cohérente dans le cas de la composante hyperfine* F = 1/2 *de la raie* 2 537 Å *de l'isotope* $^{199}$Hg. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat** et **Maurice Chantepie**, transmise par M. Louis Néel.

Un effet important de la diffusion multiple (ou résonance secondaire) de la lumière de résonance optique, lorsque la pression de vapeur des atomes diffusant augmente, est l'augmentation de la durée de vie apparente du niveau de résonance (ou durée de cohérence T). On peut mesurer T par les méthodes de la résonance magnétique, de la dépolarisation magnétique ou toute autre méthode faisant intervenir des effets de cohérence entre les sous-niveaux Zeeman de l'état excité [1]. La théorie de ces phénomènes a été développée [2] et les résultats en ont été vérifiés expérimentalement en particulier dans le cas de plusieurs composantes hyperfines de la raie de résonance $6\,^1S_0$—$6\,^3P_1$ (2 537 Å) du mercure [3]. La présente Note rapporte les résultats que nous avons obtenus en appliquant les méthodes générales de l'étude théorique au cas de la composante hyperfine A ($6^1S_0F = 1/2$—$6^3P_1F = 1/2$) de l'isotope $^{199}$Hg de spin nucléaire I = 1/2 et en étudiant expérimentalement la variation de la durée de cohérence T du niveau hyperfin excité $6^3P_1F = 1/2$ correspondant.

*Résultats théoriques.* — L'examen du diagramme Zeeman de la composante hyperfine A montre que la résonance magnétique ne peut être observée dans le niveau excité par la méthode classique de Brossel-Bitter [variation des intensités lumineuses réémises lors de la résonance magnétique [4]] qu'au moyen d'une excitation optique $\sigma_+$ ou $\sigma_-$ et d'une détection $\sigma_+$ ou $\sigma_-$. La raie de résonance magnétique observée a alors une forme de Lorentz; sa largeur à mi-hauteur, extrapolée pour un niveau de radiofréquence nul, est donnée par

$$\Delta\omega_0 = \frac{2(1-\alpha x)}{\tau}, \tag{1}$$

$\tau$ est la durée de vie vraie du niveau $6^3P_1$ du mercure [$\tau = 1{,}18.10^{-7}$ s [3]], $\alpha$ est une constante dépendant des nombres quantiques I, J, F du niveau hyperfin étudié. $x$ est un paramètre dépendant de la pression de vapeur du mercure et des conditions géométriques de l'expérience; il caractérise l'importance de la diffusion multiple et peut être interprété comme représentant la probabilité moyenne pour qu'un photon de résonance émis dans la vapeur soumise à la double résonance soit réabsorbé au moins une fois avant d'en sortir. La durée de cohérence du niveau est donc

$$T = \frac{\tau}{1-\alpha x}. \tag{2}$$

Dans le cas du niveau hyperfin $F = 1/2$ du $^{199}Hg$, $I = 1/2$, $J = 1$ et $F = 1/2$, les méthodes générales de l'étude théorique [2] donnent alors $\alpha = 1/3$. D'autre part, pour des conditions géométriques données, $x$ est une fonction du nombre N d'atomes diffusant par centimètre cube. $x(N)$ est relié à la fonction correspondante $x_P(N)$ relative au cas des isotopes pairs du mercure ($I = 0$, $J = F = 1$), par

$$x(N) = x_P \frac{(N)}{3}. \tag{3}$$

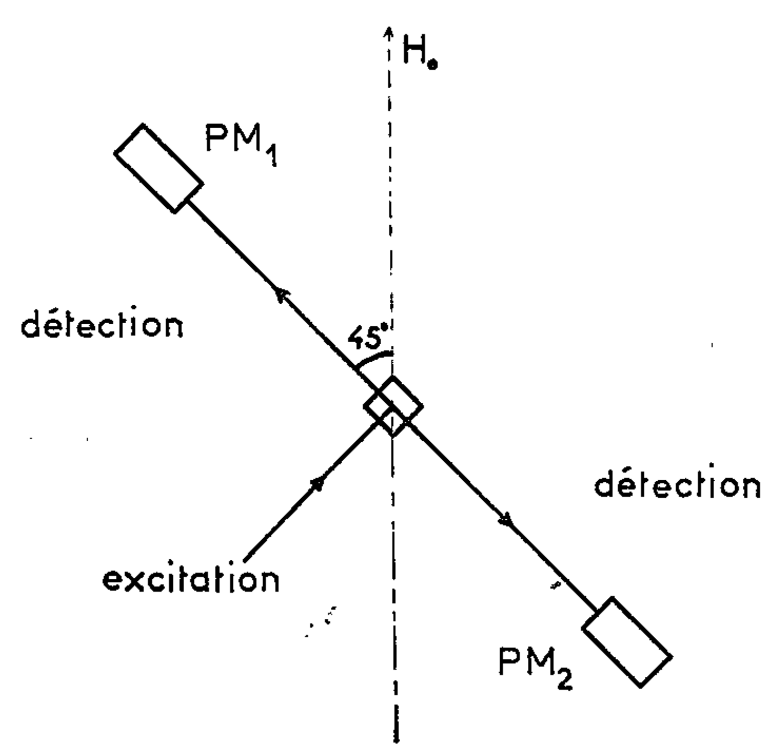



Fig. 1.

On a donc

$$T(N) = \frac{\tau}{1 - \frac{1}{3} x(N)}. \tag{4}$$

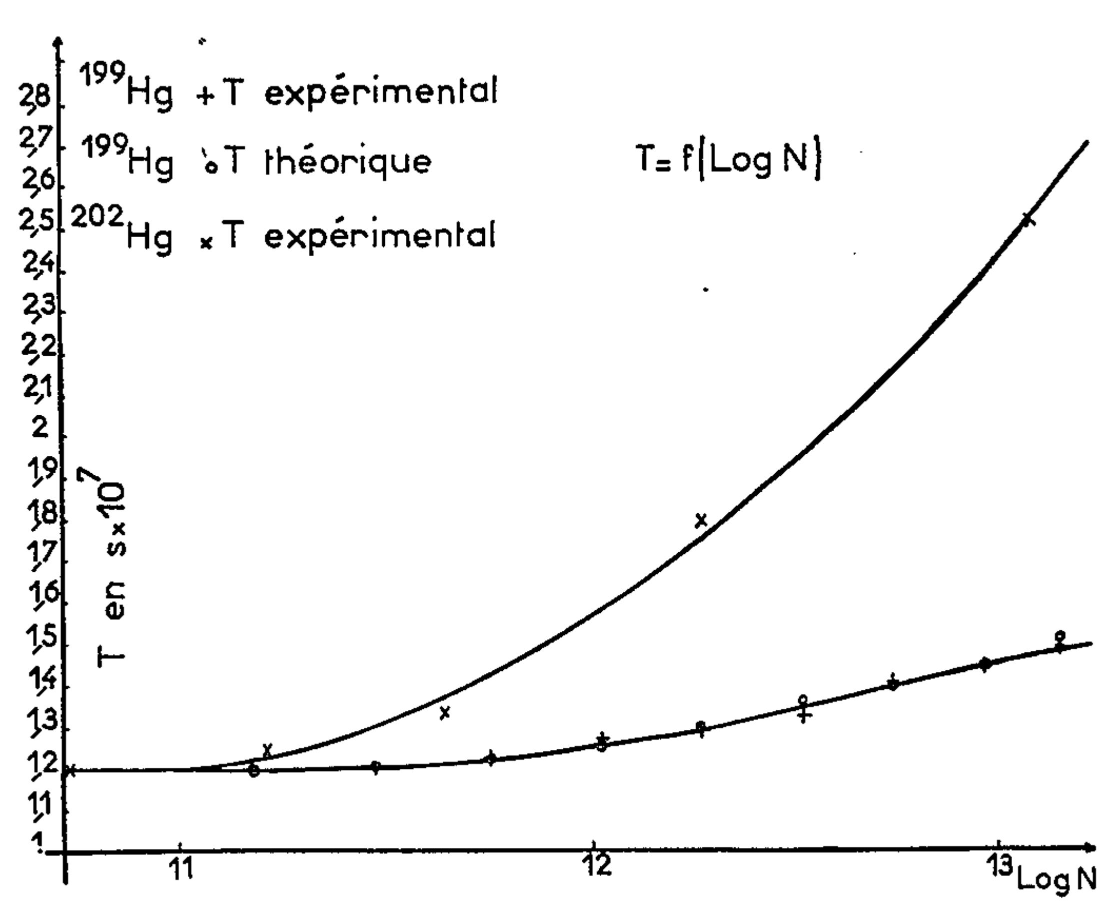



Fig. 2.

Rappelons enfin que dans le cas des isotopes pairs, la durée de cohérence est donnée par

$$T_P(N) = \frac{\tau}{1 - \frac{7}{10} x_P(N)}. \tag{5}$$

De (4) et (5) on tire

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{T(3N)} = \frac{10}{21}\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{T_P(N)}\right). \tag{6}$$

C'est sous cette forme qu'on peut vérifier le plus facilement les résultats théoriques.

*Dispositif expérimental.* — Il serait difficile d'exciter en $\sigma_+$ et de détecter en $\sigma_+$, l'excitation et la détection devant dans ce cas se faire dans l'axe du champ magnétique statique $\vec{H}_0$. Dans notre expérience les directions d'excitation et de détection faisaient un angle de 45° avec le champ magnétique statique; la direction de détection était perpendiculaire à celle d'excitation (*fig.* 1). La lumière excitatrice était polarisée circulairement et la détection était faite à l'aide d'analyseurs circulaires. La lumière excitatrice contenait donc des composantes $\pi$, $\sigma_+$ et $\sigma_-$ cohérentes, d'amplitudes inégales et il en était de même de la lumière que laissait passer l'analyseur. En pratique, la lumière de résonance était détectée par deux photomultiplicateurs $PM_1$ et $PM_2$, montés en opposition, dont un seul était précédé d'un analyseur circulaire. Les deux signaux reçus se compensent sauf lors de la résonance magnétique. Un tel dispositif permet d'éliminer en grande partie le bruit résultant des fluctuations de la source excitatrice [5].

La cellule de résonance utilisée, cubique, de 3 cm d'arête, contient un mélange isotopique enrichi en $^{199}$Hg à 88 %. La source excitatrice contient un mélange enrichi en $^{204}$Hg à 82 %; la composante hyperfine de la raie 2 537 Å du mercure $^{204}$Hg coïncide en effet presque exactement avec la composante hyperfine A du $^{199}$Hg. Le queusot de la cellule peut être thermostaté à des températures variant de — 30° à + 10°C par soufflage d'azote froid obtenu par ébullition d'azote liquide. Le champ magnétique statique est produit par deux bobines sans fer en position d'Helmholtz; la radiofréquence est fournie par un émetteur piloté par quartz; sa fréquence est de 25 MHz.

Pour vérifier la relation (6), des expériences ont été faites avec le même appareillage dans des conditions géométriques identiques, la cellule à $^{199}$Hg enrichi étant remplacée par une cellule à mercure naturel, et la lampe par une lampe contenant du $^{202}$Hg enrichi à 93 %. Dans ce cas, on a remplacé le polariseur et l'analyseur circulaires par un polariseur et un analyseur linéaires. La largeur des courbes de résonance magnétique obtenues permet alors de déterminer $T_P(N)$.

*Résultats.* — Nous avons déterminé $T_P$ (N) et T (N) sur le montage que nous venons de décrire. Les courbes expérimentales sont données par la figure 2. A partir de la courbe expérimentale et des valeurs de $T_P$ (N) on peut déterminer au moyen de la relation (6) les valeurs théoriques de T (N) qui sont également portées sur la figure. On voit que les résultats expérimentaux sont en excellent accord avec les prévisions théoriques.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) M. A. GUIOCHON, J. E. BLAMONT et J. BROSSEL, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 99.
(2) J.-P. BARRAT, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 21, 1959, p. 541 et 633.
(3) J.-P. BARRAT, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 21, 1959, p. 657.
(4) J. BROSSEL et F. BITTER, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 308.
(5) O. OLDENBERG et H. P. BROIDA, *J. Opt. Soc. Amer.*, 40, 1950, p. 381.

(*Faculté des Sciences de Caen, Laboratoire d'Optique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges des vibrations de réseau du fluorure de nickel.* Note (*) de MM. **Minko Balkanski, Philippe Moch** et **Georges Parisot**, présentée par M. Jean Lecomte.

Un calcul de théorie des groupes laisse prévoir, dans le fluorure de nickel, quatre bandes d'absorption dues aux vibrations du réseau, dont trois en lumière polarisée perpendiculairement à l'axe optique du cristal et une en lumière polarisée parallèlement à l'axe; les spectres de réflexion de monocristaux et de transmission de pastilles confirment ces prévisions.

La maille élémentaire du fluorure de nickel contient six atomes. Sa structure tétragonale [(1), (2)] permet de prévoir, par un calcul de théorie des groupes (3), 13 modes de vibration au centre de la zone de Brillouin, associés aux représentations irréductibles : $M_1$, $M_2$, $M_3$, $M_4$, $M_5$, $2\,M'_2$, $2\,M'_3$, $4\,M'_5$ du groupe $D_{4h}$ (4). Si l'on soustrait les modes acoustiques ($M'_2$ ; $M'_5$), il reste 11 modes optiques. Parmi eux, seuls les modes associés aux représentations $M'_2$ et $M'_5$ peuvent donner lieu à une absorption optique : un mode de représentation $M'_5$ contribue à l'absorption ordinaire (champ électrique perpendiculaire à l'axe optique du cristal); un mode de représentation $M'_2$ contribue à l'absorption extraordinaire (champ électrique parallèle à l'axe optique du cristal). On attend donc quatre bandes d'absorption en lumière naturelle, trois bandes en lumière polarisée perpendiculairement à l'axe et une bande en lumière polarisée parallèlement à l'axe.

Afin de mettre en évidence les prévisions ci-dessus, nous avons étudié dans le domaine infrarouge, les spectres de réflexion optique de monocristaux de fluorure de nickel et les spectres de transmission optique de pastilles préparées par compression d'une poudre de polyéthylène contenant une fraction de fluorure de nickel en poudre. Le domaine spectral exploré s'étendait depuis le proche infrarouge jusque vers 120 $\mu$. Nous étions équipés pour établir les spectres en lumière polarisée. La température était voisine de 300°K.

Les spectres de réflexion en l'absence de polariseur, sur une face non orientée (dont le plan faisait un angle de 20° environ avec l'axe), indiquent la présence de trois domaines de réflectivité élevée, bien séparés et centrés autour des nombres d'ondes : 470, 295 et 235 cm$^{-1}$, le premier domaine semblant trop large pour correspondre à un seul mode optiquement « actif ». L'étude des spectres de réflexion en lumière polarisée a été faite sur une face contenant l'axe optique : en lumière polarisée perpendiculairement à l'axe, on observe trois domaines de réflectivité élevée, en lumière polarisée parallèlement à l'axe, il n'en apparaît plus qu'un. L'ensemble des courbes correspondantes est présentée sur la figure 1. L'examen de cette figure semble mettre en évidence les quatre fréquences attendues; on peut interpréter le spectre obtenu en l'absence de polariseur en tenant compte

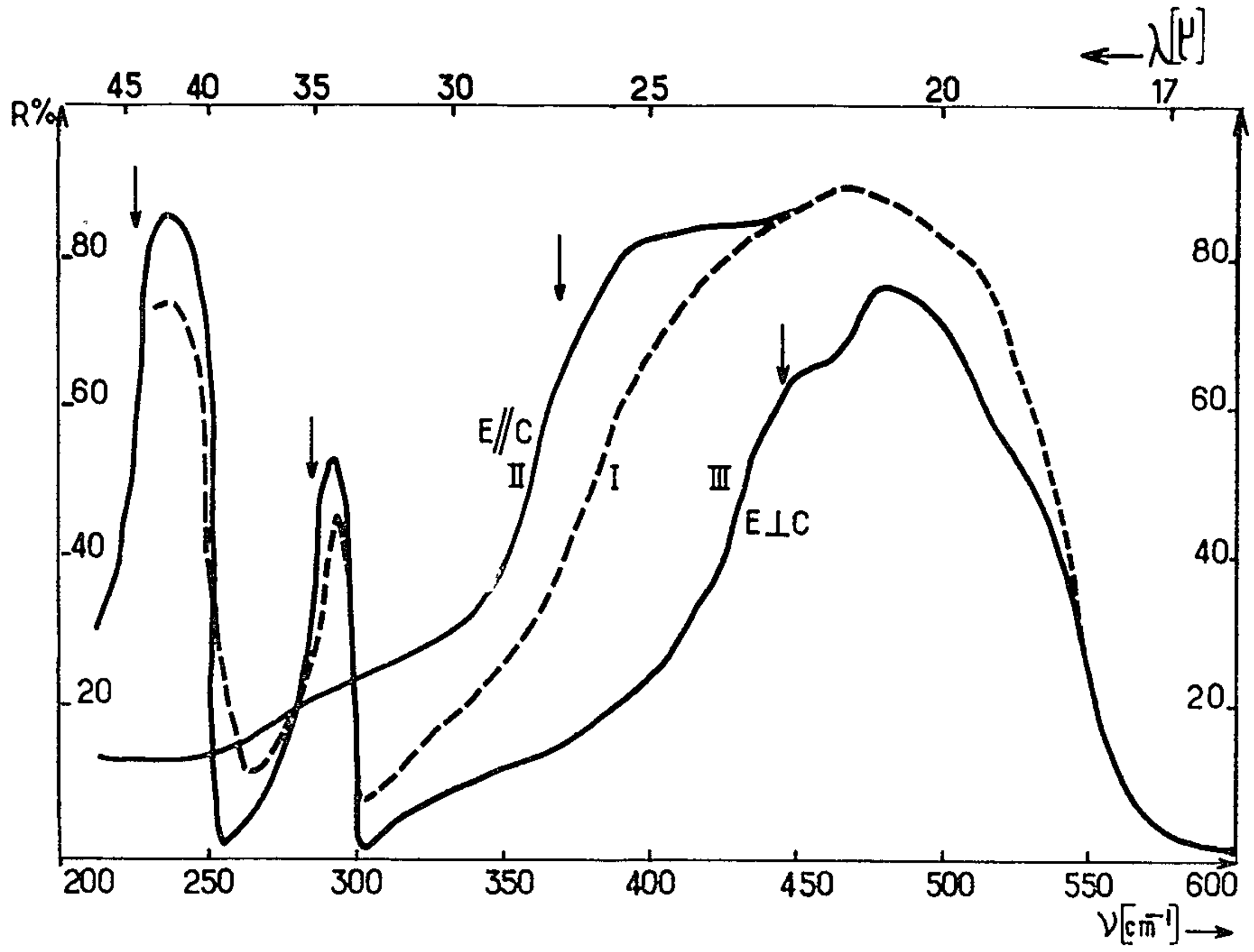



Fig. 1. — Spectre de réflexion du fluorure de nickel entre 200 et 500 $cm^{-1}$.

Courbe I : Mesures de la réflexion en l'absence de polariseur.
Courbe II : Mesures de la réflexion du rayon extraordinaire (E//C).
Courbe III : Mesures de la réflexion du rayon ordinaire (E⊥C).

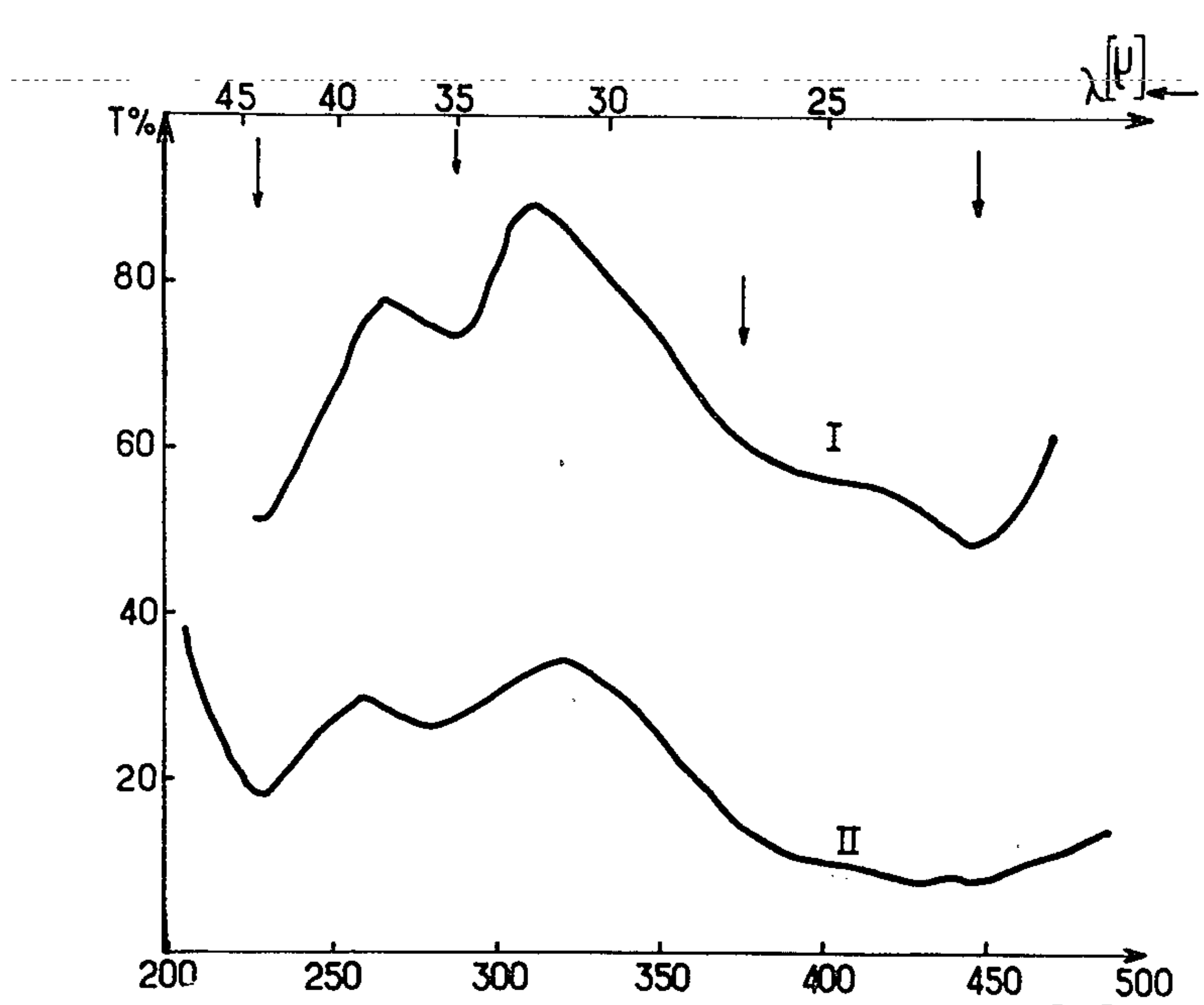



Fig. 2. — Spectre d'absorption du fluorure de nickel. Mesures de la transmission entre 200 et 500 $cm^{-1}$ sur des pastilles de polyéthylène contenant des proportions variées de fluorure de nickel (courbes I et II).

de l'empiètement des effets relatifs à deux modes optiquement très « actifs » de fréquences assez voisines, d'où finalement l'existence de trois maximums de réflexion seulement.

Cette interprétation est confirmée par l'étude du spectre de transmission des pastilles qui montre quatre minimums (*fig.* 2).

Le tableau I présente les nombres d'ondes associés aux modes observés, déduits des spectres de réflexion, d'une part, et de transmission, d'autre part. Pour déterminer les nombres d'ondes à partir des spectres de réflexion, on s'est contenté de noter les nombres d'ondes correspondant aux points d'inflexion des courbes de réflexion du côté des grandes longueurs d'ondes. On constate que l'accord est très satisfaisant.

TABLEAU I.

*Nombres d'ondes associés aux modes de vibrations observés*
(les mentions E ⊥ C et E//C se réfèrent respectivement à une polarisation de la lumière perpendiculaire et parallèle à l'axe du cristal).

| Transmission ($cm^{-1}$). | Réflexion ($cm^{-1}$). | Transmission ($cm^{-1}$). | Réflexion ($cm^{-1}$). |
|---|---|---|---|
| 445.......... | 445 (E ⊥ C) | 285.......... | 285 (E ⊥ C) |
| 375.......... | 370 (E//C) | 225.......... | 225 (E ⊥ C) |

Nous continuons l'étude de l'absorption optique due aux phonons dans le fluorure de nickel : en particulier, nous améliorons les conditions expérimentales en diminuant l'angle d'incidence pour les spectres de réflexion en lumière polarisée et nous nous préparons à faire des études à basse température. Par ailleurs, nous commençons un travail analogue sur les fluorures de fer et de cobalt, qui ont la même structure cristalline que le fluorure de nickel.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) BAUR, *Naturwiss.*, 44, 1957, p. 349.
(2) STOUT et REED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5279.
(3) SHASHANKA S. MITRA, *Sol. St. Phys.*, 13, 1962, p. 1.
(4) G. F. KOSTER, *Solid State Physics*, 5, 1957, p. 173.

(*Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure,*
*Service de Physique des Solides,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Dispersion rotatoire diamagnétique de quelques cétones.*
Note (*) de M. **Bernard Briat**, présentée par M. Jean Lecomte.

Résultats expérimentaux concernant les courbes de dispersion du pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de cétones (acétone, méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, acétophénone, acétylacétone), particulièrement dans la bande d'absorption correspondant à une transition interdite $n \rightarrow \pi^*$.

Le spectropolarimètre précédemment décrit ([1]) permet de mesurer une rotation de $10^{-3}$ degré entre 2 500 et 6 000 Å, même en région d'absorption. Nous l'avons utilisé pour déterminer la dispersion rotatoire magnétique (D. R. M.) de quelques composés organiques de caractère diamagnétique : cétones en solution aqueuse ou alcoolique et cétones pures, liquides à la température ordinaire.

Étude des solutions. — Le but poursuivi était double : d'une part, mettre en évidence le rôle de la liaison hydrogène sur l'effet Faraday; d'autre part, observer l'influence du déplacement hypsochrome du centre de la bande d'absorption, sur la D. R. M. des solutions cétoniques :

— en région de transparence : nous avons constaté que, entre 6 000 et 3 200 Å, la constante de Verdet des solutions aqueuses d'acétone est proportionnelle à la concentration du soluté. Ceci montre que « les liaisons hydrogène ne perturbent pas de façon notable les groupements électroniques intramoléculaires, responsables de l'effet Faraday ». Waring, Steingiser et Hyman ([2]) avaient déjà exprimé cette conclusion à la suite d'une étude sur des solutions aqueuses d'acides acétique et chloracétique;

— en région d'absorption : nous avons mesuré la D. R. M. de solutions aqueuses et alcooliques (dans l'éthanol à 99°,5) de cétones saturées acycliques (acétone, méthyléthylcétone, méthylpropylcétone, méthylisobutylcétone). Les solutions (concentration : 2 % en volume) étaient étudiées sous une épaisseur de 2 mm. Les courbes tracées présentent l'allure obtenue pour la D. R. M. de la méthylpropylcétone pure ([1]), soit un *minimum au voisinage du centre de la bande d'absorption de la solution et deux maximums de part et d'autre de ce minimum.* Il est malheureusement difficile d'obtenir des résultats quantitatifs précis car, les constantes de Verdet du solvant et de la solution étant très voisines (concentration faible), l'erreur relative sur le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire $[\Lambda]_M$ du soluté est grande.

Étude de cétones pures, liquides a la température ordinaire. — Les difficultés rencontrées, lors de l'étude des solutions cétoniques (additivité des contributions du solvant et du soluté), nous ont amené à réaliser

des cuves de quelques $10^{-2}$ mm d'épaisseur et d'encombrement réduit (entrefer de 4 mm) afin d'étudier des liquides purs.

L'examen de cétones pures nous intéresse à divers titres :

— ces composés se préparent assez facilement et notre appareil permet l'exploration de la région spectrale intéressant leur transition $n \to \pi^*$ située vers 2 800 Å;

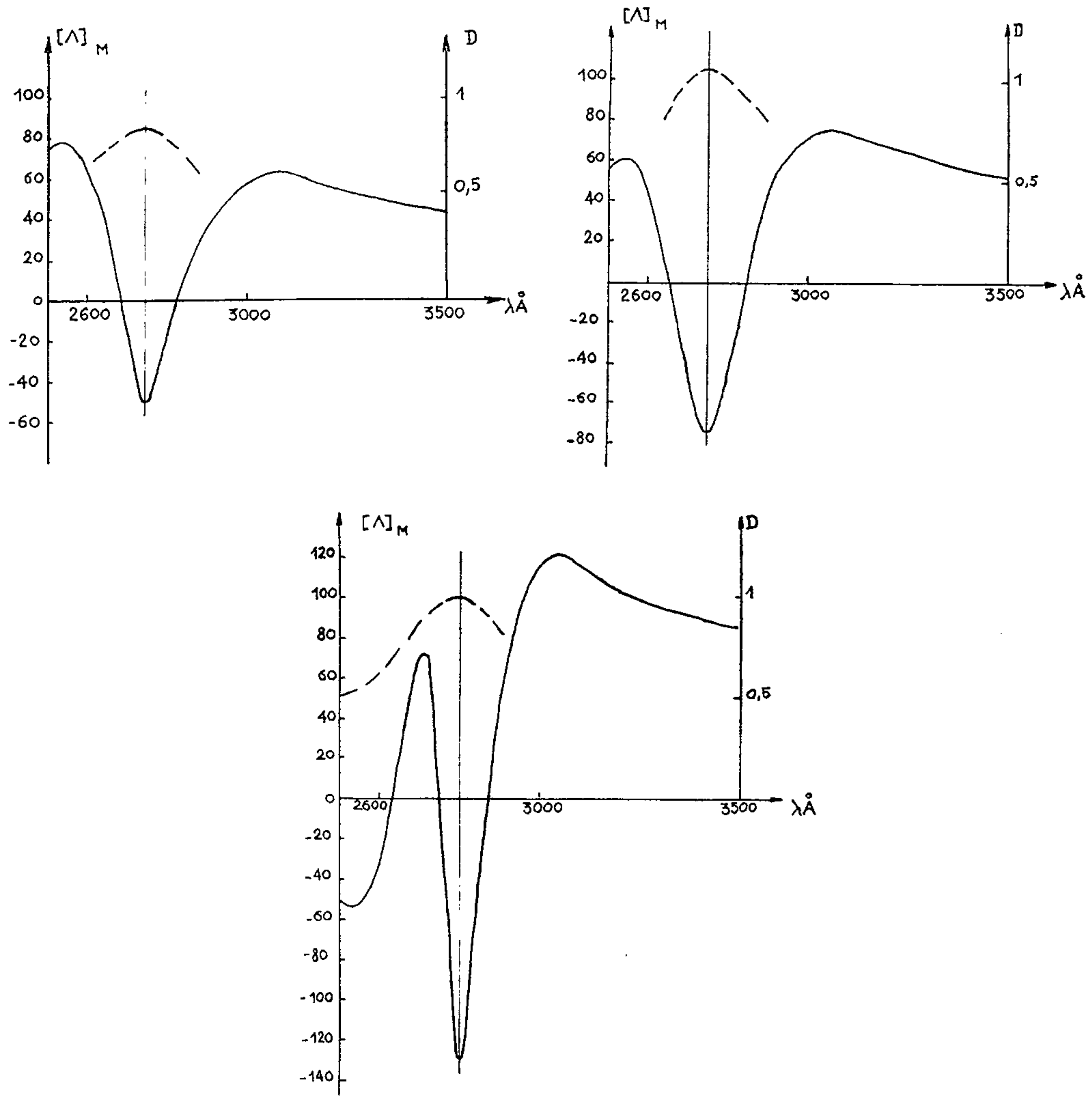



Fig. 1. — D. R. M. (—) et densité optique (— — —) de cétones saturées acycliques.
1, acétone; 2, méthyléthylcétone; 3, méthylisobutylcétone.
$[\Lambda]_M$, pouvoir rotatoire magnétique moléculaire en $10^{-3}$ deg. $G^{-1}.cm^{-1}.mole^{-1}$.

— nous voulons montrer quantitativement l'influence de la présence d'une transition $\pi \to \pi^*$ plus ou moins lointaine, sur la D. R. M. dans la région $n \to \pi^*$. On sait, en effet, que la présence d'un groupement benzénique ou d'une double liaison dans la molécule, accroît $[\Lambda]_M$;

— l'erreur relative sur $[\Lambda]_M$ est alors sensiblement égale à l'erreur relative sur l'angle $\alpha$ mesuré (on peut s'affranchir de l'erreur sur l'épaisseur de la cuve). Elle est très inférieure à celle que l'on obtient pour des solutions;

— il est facile de comparer les résultats entre eux, l'influence du solvant étant éliminée.

*Conditions expérimentales.* — Les composés carbonylés étudiés ont été purifiés par une longue ébullition à reflux suivie d'une distillation très

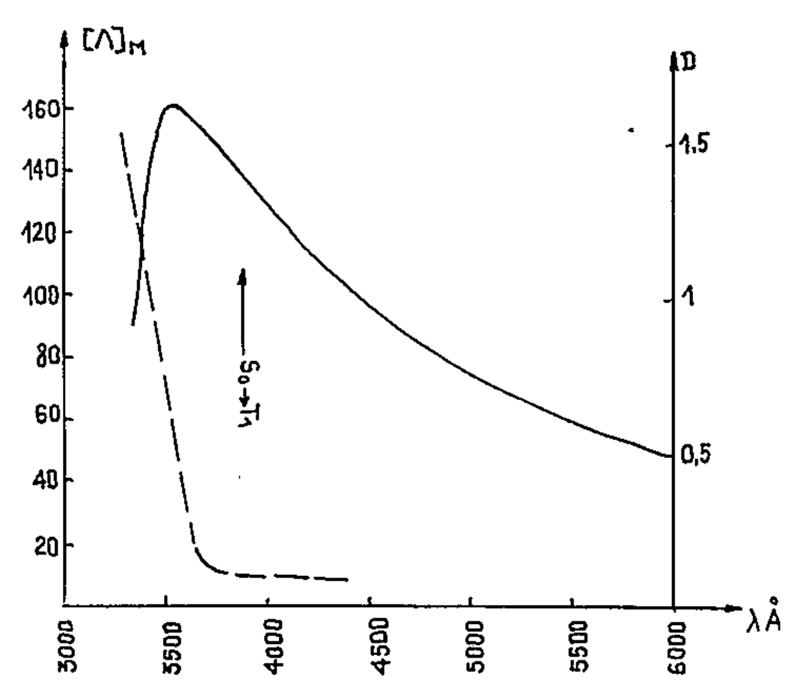



Fig. 2. — D. R. M. (—) et densité optique (— — —) de l'acétophénone.

lente, sur sulfate de magnésium anhydre; toutefois, plusieurs résultats nous ont montré que des traces d'impuretés ne modifiaient pas notablement le $[\Lambda]_M$ de l'échantillon. Les mesures ont été effectuées au voisinage de 23°C, sous une épaisseur de 2 mm, en région de transparence, et de $5.10^{-2}$ mm, en région d'absorption.

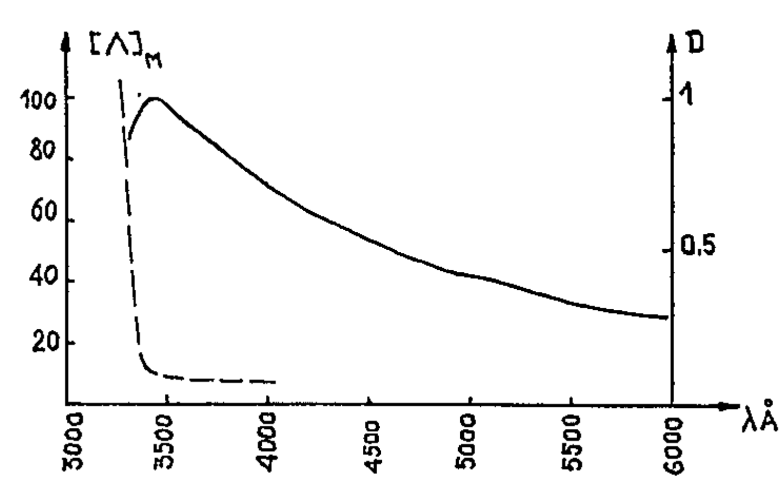



Fig. 3. — D. R. M. (—) et densité optique (— — —) de l'acétylacétone.

*Résultats en région de transparence.* — Nous avons retrouvé les résultats de Breton [3], en ne tenant pas compte de la dispersion de l'indice de réfraction $n$ (l'erreur introduite est de l'ordre de 1 %) : l'expression $\lambda\,[\Lambda]_M^{-1/2}$ varie linéairement en fonction de $\lambda^2$ et s'annule pour $\lambda^2 = \lambda_0^2$.

*Résultats en région d'absorption.* — 1° Monocétones saturées acycliques (*fig.* 1). Les courbes obtenues pour l'acétone, la méthyléthylcétone

et la méthylisobutylcétone, sont semblables à la courbe déjà décrite [1] pour la méthylpropylcétone.

2° Acétophénone (*fig.* 2). Nous n'avons pas pu explorer complètement la région spectrale 6 000-2 500 Å, car notre cuve était trop épaisse. Toutefois, les mesures effectuées à des longueurs d'onde inférieures à 3 550 Å montrent une nette décroissance de $[\Lambda]_M$. Par ailleurs, la valeur de $[\Lambda]_M$ est, en région de transparence, nettement supérieure à celle des cétones saturées acycliques. Cette étude sera poursuivie avec une cuve plus mince.

3° Acétylacétone (*fig.* 3). Le composé étudié était vraisemblablement sous forme énolique à environ 80 %. Il nous est actuellement impossible d'explorer le centre de la bande d'absorption ($\varepsilon$ grand); nous avons pourtant noté la décroissance brutale de $[\Lambda]_M$ pour $\lambda < 3\,450$ Å.

CONCLUSIONS. — Nous avons montré, sur trois cétones saturées acycliques, que les courbes de D. R. M. en région d'absorption singulet → singulet, présentent une allure de type « diamagnétique ». En revanche, nous n'avons pas noté pour l'acétophénone pure, d'accident correspondant à une éventuelle transition singulet → triplet vers 3 870 Å.

Nous avons recherché des expressions analytiques pour rendre compte de la forme des courbes de D. R. M. en région d'absorption. Nous considérons pour cela deux courbes de dichroïsme décalées de $\Delta\nu$ cm$^{-1}$ en fréquence et de signe opposé. En supposant que ces deux courbes ont une forme de Gauss et en utilisant les relations de Kronig-Kramers, comme pour le pouvoir rotatoire naturel [4], nous avons obtenu une expression donnant la dispersion de $[\Lambda]_M$. Un développement limité de cette expression (au voisinage de $\lambda_0$, centre de la bande d'absorption) permet de rendre compte de nos résultats de façon assez satisfaisante. Nous sommes ainsi conduit à la détermination de la « force rotatoire Faraday » de la bande considérée, directement liée à des paramètres intéressant la transition [5].

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) B. BRIAT, M. BILLARDON et J. BADOZ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3440.

(2) E. WARING, H. HYMAN et S. STEINGISER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1066.

(3) J. BRETON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 193.

(4) C. DJERASSI, *Optical Rotatory Dispersion*, Mc Graw Hill Book Company, New York, 1960, p. 169.

(5) Sous presse.

(*Laboratoire d'Optique de l'École de Physique et Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Réalisation d'un montage pour l'étude de l'effet Hall dans les semi-conducteurs aux hyperfréquences; exposé rapide de quelques résultats.* Note (*) de MM. **Daniel Bonnet** et **Jean Roch**, transmise par M. Auguste Rousset.

On montre comment l'effet Hall dans une plaquette de semi-conducteur permet de coupler deux guides d'ondes orthogonaux. De la puissance transmise on déduit la mobilité des porteurs pour un échantillon de germanium de type N et de conductivité 10 Ω.cm.

1. *Principe du montage.* — Il est bien connu que le fait de soumettre une plaquette semi-conductrice, parcourue par un courant électrique, à l'action d'une induction magnétique, donne naissance à un champ électrique transversal; par conséquent, si une telle plaquette est placée dans l'ouverture pratiquée sur les guides d'ondes du porte-échantillon représenté sur la figure 1 *a*, on voit, sur la figure 1 *b*, que le champ électrique hyperfréquence $E_x$ du guide vertical détermine le courant électrique $J_x$, alors que le champ électrique $E_y$ induit par effet Hall permet d'exciter le guide horizontal, indiquant la possibilité d'un transfert d'énergie entre deux guides rectangulaires orthogonaux, couplés par le petit côté [(1), (2)].

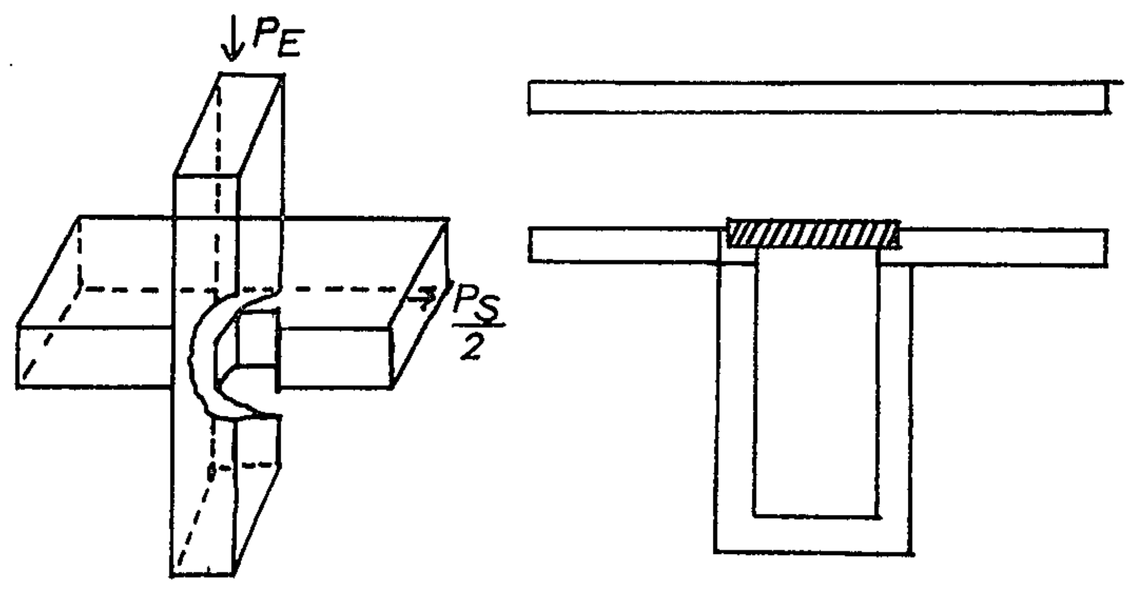



FIG 1A

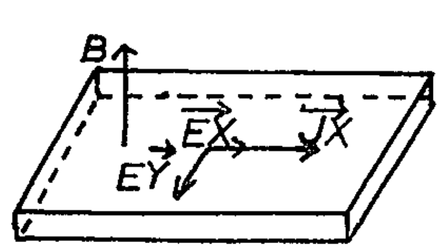



FIG 1B

Du point de vue théorique, une analyse élémentaire de l'effet Hal conduit en première approximation à la relation simple

$$\frac{1}{B}\left(\frac{P_s}{P_e}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{u_p\gamma_p-u_n\gamma_n}{\gamma_n+\gamma_p},$$

où $P_e$ représente la puissance hyperfréquence qui arrive sur l'échantillon et $P_s$ la puissance transmise par effet Hall, $\gamma_n$ et $\gamma_p$, $u_n$ et $u_p$ étant respectivement les conductivités et les mobilités des différents porteurs. Lorsqu'on s'adresse à un semi-conducteur fortement typé la formule précédente se traduit par $u = (1/B)\,(P_s/P_e)^{1/2}$, d'où la possibilité d'effectuer des mesures de mobilités à diverses fréquences.

2. *Description et fonctionnement.* — L'ensemble du montage réalisé dans la bande Q des ondes millimétriques est représenté sur la figure 2, il comprend : une source hyperfréquence, un dispositif de détection enre-

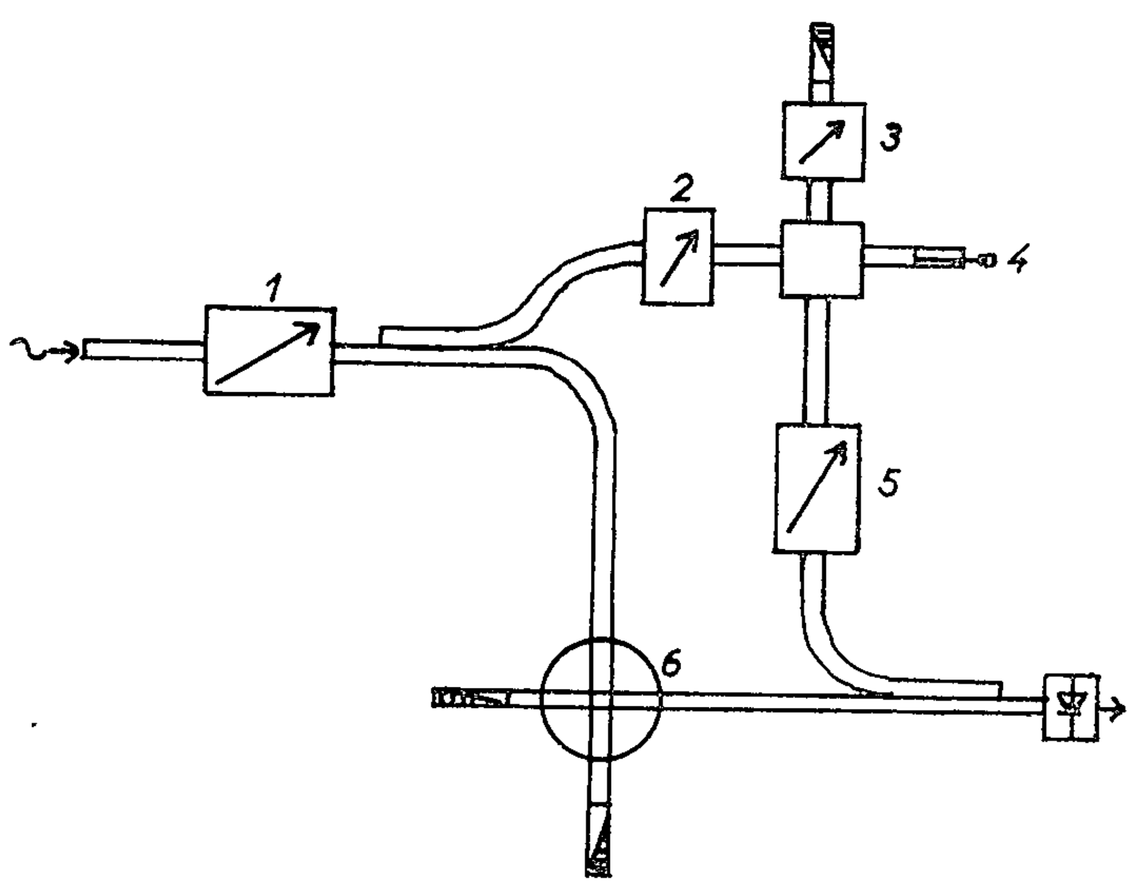
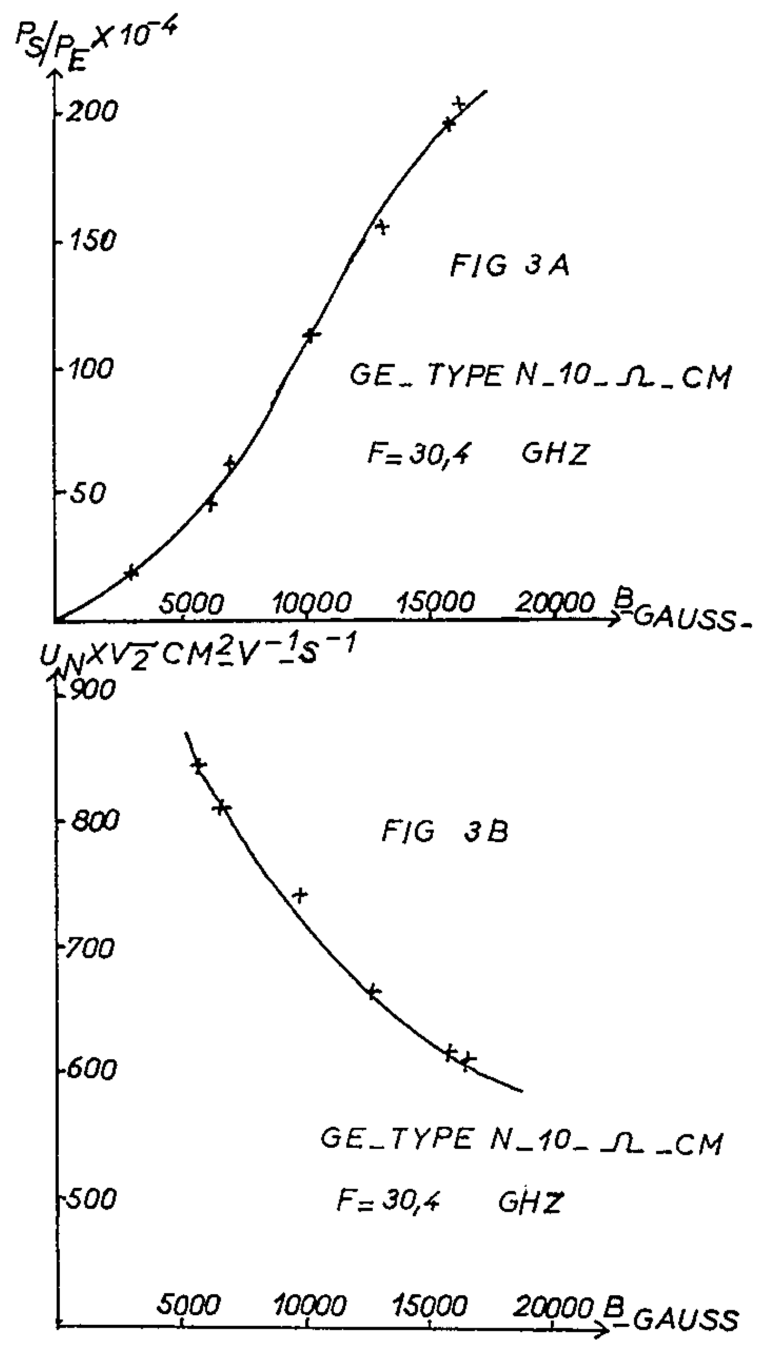



FIG 2

1, atténuateur étalonné; 2, déphaseur; 3, atténuateur + détecteur; 4, court-circuit mobile; 5, atténuateur étalonné; 6, porte-échantillon.

gistreur ainsi qu'une branche interférométrique permettant d'annuler, ou tout au moins de réduire le couplage parasite introduit par l'ensemble porte-échantillon semi-conducteur, couplage qui d'ailleurs est faible en absence d'effet Hall. Quant au porte-échantillon il est constitué par deux sections de guides rectangulaires orthogonales, qui présentent une ouverture commune suivant le petit côté comme le montre la figure 1 *a*. Cette pièce, réalisée avec précision, assure un découplage entre l'entrée et la sortie d'environ 60 dB. Elle permet aussi à la plaquette semi-conductrice de s'adapter sur l'ouverture, de telle façon que les contacts électriques soient aussi bons que possible. Dans ces conditions, le couplage parasite existant demeure relativement faible et ce, quel que soit l'échantillon utilisé; il est alors aisé de faire le zéro du montage par simple réglage en puissance et en phase, de l'énergie dérivée par le coupleur directif.

3. *Résultats expérimentaux.* — Les caractéristiques mécaniques des échantillons semi-conducteurs sont déterminées, d'une part, par les dimensions de l'ouverture pratiquée dans les guides et, d'autre part, en ce qui concerne l'épaisseur, par la connaissance de la pénétration des ondes. Toutefois, l'expérience montre que les signaux de couplage par effet Hall




diminuent considérablement lorsque les échantillons sont, soit fortement dopés, soit faiblement dopés. En conséquence, nous avons choisi des plaquettes dont les conductivités s'échelonnent entre 5 et 60 $\Omega^{-1}.m^{-1}$.

Les résultats numériques obtenus par ce dispositif sont représentés sur les figures 3 *a* et 3 *b*. Ils sont relatifs à une plaquette de 10 $\Omega$.cm type N et montrent l'influence de l'induction magnétique et de la fréquence sur les mobilités déduites de la formule $u = (1/B)(P_s/P_e)^{1/2}$ par le fait qu'elles diffèrent notablement des valeurs continues.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) G. E. Hambleton et W. W. Gartner, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 3e série, 259, 1958.
(2) G. E. Hambleton et W. W. Gartner, *J. Phys. Chem. Solids*, 8, 1959, p. 329.

(*Laboratoire de Physique expérimentale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — *Variations de la composition isotopique du soufre de différentes origines.* Note (*) de MM. **Claude Blanc**, **Günter Harms** et **Lucien Espagno**, présentée par M. Francis Perrin.

On a mesuré l'abondance des quatre isotopes stables du soufre dans des échantillons de diverses origines. La composition isotopique du soufre de Lacq ne varie pas lors de la production. Les écarts relatifs par rapport à un étalon sont : $\delta(^{33}S) = 6{,}10\ ‰$, $\delta(^{34}S) = 12{,}30\ ‰$, $\delta(^{36}S) = 24{,}65\ ‰$. Les écarts isotopiques des autres échantillons vérifient toujours la loi

$$\frac{\delta(^{33}S)}{1} = \frac{\delta(^{34}S)}{2} = \frac{\delta(^{36}S)}{4}.$$

La variation du rapport $^{34}S/^{32}S$ dans des échantillons de soufre d'origine terrestre a fait l'objet de nombreuses publications [1]. On a parfois [2] mesuré simultanément les variations du rapport $^{33}S/^{32}S$. Par contre, les variations du rapport $^{36}S/^{32}S$ n'ont fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune publication. Nous avons mesuré systématiquement ces trois rapports pour divers échantillons de soufre d'origine terrestre.

Ces échantillons sont distillés sous vide, puis brûlés dans un courant d'oxygène de composition isotopique connue. La combustion est complète, le $SO_2$ formé contient moins de 3 % d'impuretés. Nous avons fixé comme limite supérieure de la teneur en hydrocarbures $5.10^{-6}$, seuil de détection du spectromètre de masse Atlas $CH_4$, utilisé dans ces mesures.

La combinaison des isotopes du soufre et de l'oxygène dans les ions $SO_2^+$ entraîne des corrections. Pour les évaluer, nous avons mesuré directement, en simple collection, les abondances isotopiques de l'oxygène et du soufre étalon. Les résultats expérimentaux déduits des hauteurs des pics, en ne tenant pas compte des discriminations liées à l'appareillage sont $^{17}O/^{16}O = 0{,}036.10^{-2}$; $^{18}O/^{16}O = 0{,}211.10^{-2}$; $^{33}S/^{32}S = 0{,}800.10^{-2}$; $^{34}S/^{32}S = 4{,}40.10^{-2}$ et $^{36}S/^{32}S = 0{,}0180.10^{-2}$. Nier [3] et le N. B. S. [4] ont publié des valeurs voisines.

Pour toutes les autres mesures, nous utilisons un système de double introduction des gaz et un dispositif de double collection des ions. Les résultats sont exprimés en écart isotopique relatif entre l'échantillon et un étalon de composition isotopique très voisine du soufre météoritique N. B. S. 120 [5]. Pour l'isotope $^{33}S$ par exemple, l'écart relatif est exprimé sous la forme

$$\delta^{33}S\ (‰) = \left(\frac{(^{33}S/^{32}S)\ \text{éch.}}{(^{33}S/^{32}S)\ \text{étal.}} - 1\right) \times 1\,000.$$

Une première série d'essais porte sur le soufre extrait du gisement de Lacq depuis 1958. Ce soufre est obtenu par combustion ménagée de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz naturel (16 % en volume). Le tableau I montre que la composition isotopique du soufre produit depuis 1958 n'a

pas changé. La valeur moyenne des résultats obtenus pour 17 échantillons prélevés depuis 1958 conduit, pour les cinq millions de tonnes de soufre produits, à

$$\delta^{33}S = 6,10 \pm 0,30\ ^0/_{00};\quad \delta^{34}S = 12,30 \pm 0,30\ ^0/_{00};\quad \delta^{36}S = 24,65 \pm 1,1\ ^0/_{00}.$$

Ainsi le soufre de Lacq est sensiblement plus lourd que le soufre météoritique comme l'avait montré Senez dans une étude préliminaire (6).

TABLEAU I.

| Date de la production. | Production cumulée ($10^6$ t). | Nombre d'échantillons. | Composition isotopique ($^0/_{00}$). $\delta^{33}S$. | $\delta^{34}S$. | $\delta^{36}S$. |
|---|---|---|---|---|---|
| Juillet 1958 | 0,04 | 2 | 6,20 | 12,30 | 26,30 |
| Novembre 1958 | 0,10 | 2 | 6,15 | 12,15 | 26,60 |
| Janvier 1960 | 0,56 | 2 | 6,10 | 12,20 | 24,00 |
| Mai 1960 | 0,85 | 2 | 6,00 | 12,80 | 25,15 |
| Octobre 1961 | 2,15 | 2 | 5,70 | 12,35 | 23,50 |
| Février 1962 | 2,55 | 5 | 6,30 | 12,55 | 23,00 |
| Octobre 1963 | 4,90 | 2 | 6,20 | 11,85 | 25,05 |

TABLEAU II.

| Origine et préparation. | Composition isotopique ($^0/_{00}$). $\delta^{33}S$. | $\delta^{34}S$. | $\delta^{36}S$. |
|---|---|---|---|
| U. S. A. (1960) : Soufre natif extrait par le procédé Frasch dans la région du golfe du Mexique | 3,4 | 7,3 | 14,0 |
| Suède (1962) : Soufre extrait de schistes bitumeux à Kvarntorp (par la Société Svenska Skifferolje) | 2,0 | 4,1 | 7,1 |
| Norvège (1960) : Soufre fabriqué par le procédé Orkla à partir de pyrites de cuivre (par la Société Orkla) | 0,5 | 1,5 | 3,4 |
| Finlande (1962) : Soufre fabriqué à Pyhasalmi par la société Outokumpu à partir de pyrites de cuivre, de zinc et de fer | 1,5 | 3,1 | 5,7 |
| Canada (1962) : Soufre récupéré à partir de $H_2S$ dans des installations de type Claus. Régions de l'Alberta | 2,1 | 3,2 | 7,6 |
| Pologne (1961) : Soufre natif extrait par procédé classique de mines à ciel ouvert (Tarnozberg?) | 2,1 | 4,3 | 7,6 |
| Italie : Soufre natif extrait de mines par procédé classique (Sicile?) | 3,0 | 5,6 | 11,3 |
| Mexique (1959) : Soufre natif extrait par procédé Frasch dans régions du golfe du Mexique | 2,6 | 6,0 | 12,75 |
| Lacq (1958 à 1963) : Soufre extrait de $H_2S$ par procédé Claus | 6,1 | 12,3 | 24,6 |
| U. R. S. S. (1960) : Soufre natif extrait de minerais à faibles teneurs (Ukraine?) | 5,7 | 12,7 | 23,7 |

Une seconde série de mesures a permis de comparer le soufre de Lacq à des soufres d'origine étrangère. Le tableau II montre que $^{34}S$ varie au total de 20 $^0/_{00}$ alors que $^{33}S$ varie de 10 $^0/_{00}$ et $^{36}S$ de 40 $^0/_{00}$. De façon plus précise, nous avons vérifié, pour chaque échantillon, que

$$\frac{\delta^{33}S}{1} = \frac{\delta^{34}S}{2} = \frac{\delta^{36}S}{4}.$$

. . . . . . . . . . . . . . .

Les écarts isotopiques relatifs sont donc proportionnels aux écarts de masses. Certains auteurs (2) avaient émis cette hypothèse sans en avoir fait la démonstration expérimentale complète. Enfin les résultats portés sur le tableau II concordent avec les résultats partiels d'auteurs précédents (1) compte tenu des erreurs provenant de la multiplicité des étalons météoritiques.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) K. Rankama, *Isotope Geology*, Pergamon Press, 1963, p. 319.

(2) H. Thode, J. Mac Namara et C. Collins, *Can. J. Res.*, 27 B, 1949, p. 361.

(3) A. Nier, *Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 282 et 77, 1950, p. 789.

(4) P. Bradt, F. Mohler et V. Dibeler, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 57, 1956, p. 223.

(5) Étalon fourni par M. Nief du C. E. A. Nous avons comparé ce soufre à l'étalon international Canion Diablo Troilite Meteorite Sulfur fourni par le Docteur C. Moore de l'Arizona State University. On trouve $^{34}S = 2,25$ ‰, ce qui conduit pour notre étalon secondaire au rapport $^{32}S/^{34}S = 22,17$ en très bon accord avec la Communication privée de M. Nief.

(6) J. Senez, Communication privée (27 juin 1961), cite les résultats de I. Kaplan pour le soufre de Lacq, rapporté à un étalon de Nouvelle-Zélande : $\delta\,^{34}S$ ‰ $= + 9,0$, soit $^{32}S/^{34}S = 21,92$.

(*Laboratoires de Chimie physique de la S. N. P. A.*,
B. P. n° 127, *Pau.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Taux de production et nature des hypernoyaux produits dans les interactions de mésons* $K^-$ *de* 3 GeV/c *avec les noyaux de l'émulsion ionographique.* Note (*) de MM. **Germain Baumann**, **Jean-Paul Gerber**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

Le taux de production des hypernoyaux est de (2,5 ± 0,5) %. Ce taux est inférieur à celui de la production des hypernoyaux dans les interactions de $K^-$ de plus faible énergie. La distribution des parcours montre que l'énergie moyenne des hypernoyaux est plus élevée avec moins d'hypernoyaux lourds, que dans les interactions de mésons $K^-$ de plus faible énergie.

D'après nos études antérieures sur le mécanisme de la production des hypernoyaux, il était important de confirmer, pour les mésons $K^-$ d'énergie croissante, les résultats obtenus avec les mésons $\pi^-$ et les protons d'énergie variable et les mésons $K^-$ de 1,5 GeV/c indiquant une corrélation entre l'énergie d'excitation et l'énergie cinétique des hypernoyaux.

L'étude générale de l'interaction de mésons $K^-$ de 3 GeV/c avec les noyaux de l'émulsion ionographique est effectuée dans un empilement [1] exposé au faisceau séparé $m_2$ du C. E. R. N. le 26 octobre 1963 [0]. L'empilement est constitué de 100 pellicules Ilford K5 de $(30 \times 15)\ \text{cm}^2 \times 600\,\mu$. Le nombre de $K^-$ est de $2,1 . 10^5$ et la contamination en $\pi^-$ et $\mu^-$ est de 12 %. Le dépouillement au microscope est effectué en volume.

L'analyse de 300 étoiles $K^-$ se faisant sans émission de trace marteau et d'hypernoyau nous a permis d'étudier la distribution de $N_s$, $N_g$, $N_b$ et de $N_h$ [2]. Pour la distribution des branches noires, nous avons distingué entre :

— branches noires pour lesquelles $I > 10\ I_0$;

— branches noires pour lesquelles $R < 5\,\mu$;

— branches noires avec rayons $\delta$.

Les valeurs moyennes obtenues sont données dans le tableau suivant :

| | Total. | Avant. | Arrière. | $\frac{\text{Avant}}{\text{Arrière}}$. |
|---|---|---|---|---|
| $\overline{N}_s$ | 1,4 ± 0,2 | 1,2 ± 0,2 | 0,2 ± 0,1 | 5,5 ± 0,1 |
| $\overline{N}_g$ | 3,3 ± 0,2 | 2,1 ± 0,2 | 1,2 ± 0,2 | 1,8 ± 0,1 |
| $\overline{N}_b$ sans $\delta$ | 5,6 ± 0,3 | 3,0 ± 0,3 | 2,6 ± 0,3 | 1,1 ± 0,3 |
| $N_b (R \geq 5\,\mu)$ | 5,7 ± 0,3 | 3,1 ± 0,3 | 2,7 ± 0,3 | 1,2 ± 0,3 |
| Recul $(R < 5\,\mu)$ | 0,4 ± 0,1 | 0,2 ± 0,1 | 0,2 ± 0,1 | 1,3 ± 0,2 |
| $\overline{N}_h$ | 9,4 ± 0,3 | 5,4 ± 0,4 | 4,0 ± 0,4 | 1,4 ± 0,2 |
| $\frac{\overline{N}_b \text{ avec } \delta}{\overline{N}_b \text{ sans } \delta}$ | 0,030 ± 0,004 | 0,030 ± 0,005 | 0,020 ± 0,005 | 1,5 ± 0,2 |

Le nombre d'étoiles émises de noyaux lourds ($N_h > 7$) est d'environ 60 %.

Sur un total de 8 551 étoiles rencontrées et observées avec un fort grossissement (× 2 500), nous avons retenu 188 hypernoyaux et étoiles

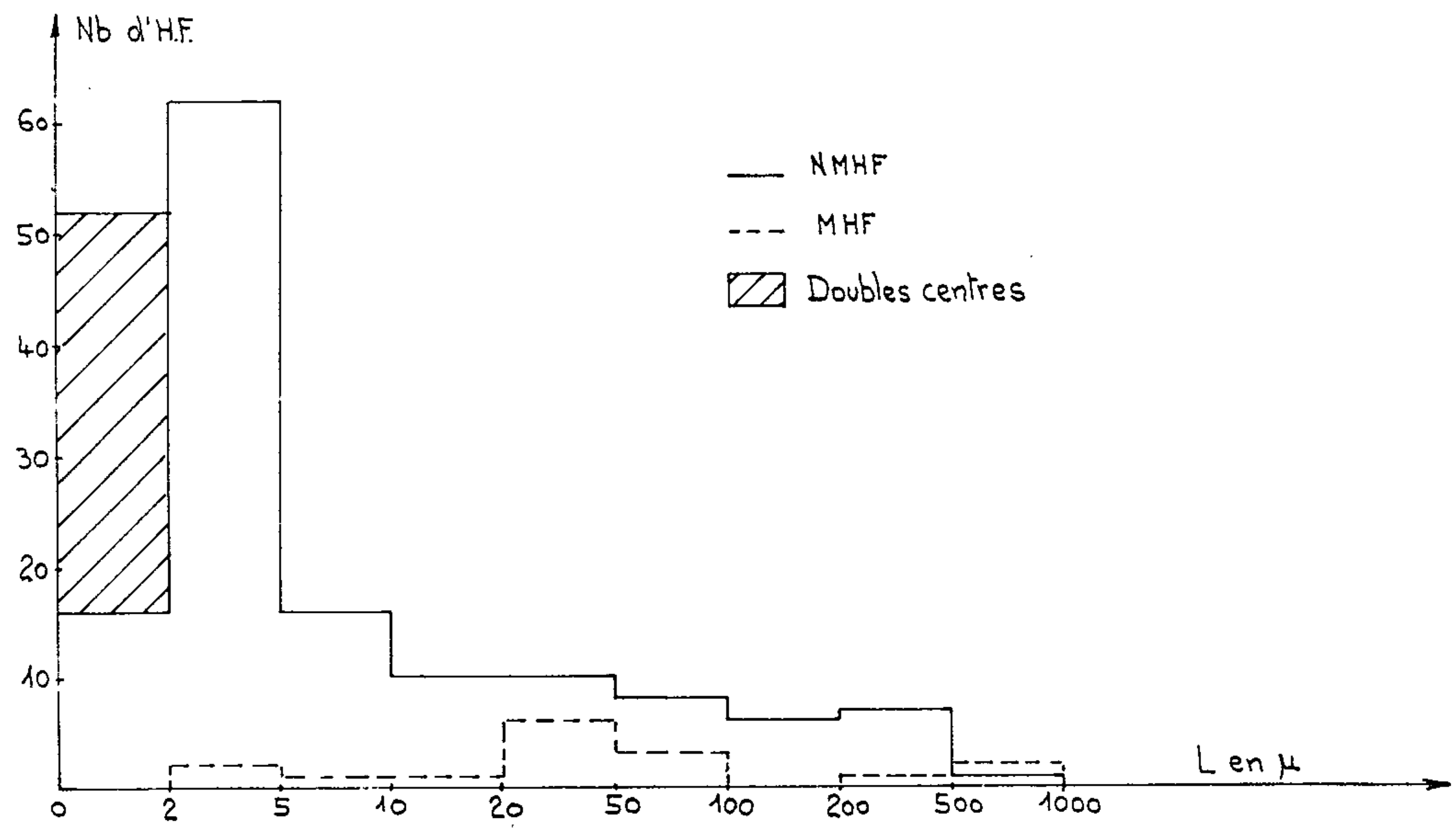
doublement centrées, dont 16 à décomposition mésique, ce qui donne une fréquence de production de $R = (2,5 \pm 0,5)\ \%$. Cette fréquence est plus faible que celle observée dans des interactions de $K^-$ de moindre énergie.

| $K^-$ (GeV/c) | Arrêt. | 0,5. | 0,8. | 1,3. | 1,5. |
|---|---|---|---|---|---|
| R (%) | $6,6 \pm 0,2$ | $10,0 \pm 1,0$ | $5,3 \pm 0,3$ | $4,2 \pm 0,2$ | $4,1 \pm 0,2$ |
| Références | (5) | (6) | (7) | (8) | (2), (8) |

L'analyse des étoiles donnant lieu à une émission d'hypernoyaux nous a permis de calculer les valeurs moyennes de $N_s$, $N_g$, $N_b$, $N_h$ et de $N_T$ ($N_T = N_h + N_{\text{hypernoyau}}$) (tableau suivant).

| | Total. | Avant. | Arrière. | $\frac{\text{Avant}}{\text{Arrière}}$. |
|---|---|---|---|---|
| $\overline{N}_s$ | $1,2 \pm 0,2$ | $1,0 \pm 0,2$ | $0,2 \pm 0,2$ | $4,8 \pm 0,1$ |
| $\overline{N}_g$ | $3,8 \pm 0,2$ | $2,5 \pm 0,2$ | $1,4 \pm 0,2$ | $1,8 \pm 0,1$ |
| $\overline{N}_b$ total | $8,2 \pm 0,3$ | $4,2 \pm 0,3$ | $4,0 \pm 0,3$ | $1,0 \pm 0,3$ |
| $\overline{N}_b$ sans $\delta$ | $7,9 \pm 0,3$ | $4,0 \pm 0,4$ | $3,9 \pm 0,3$ | $1,0 \pm 0,2$ |
| Recul | $0,11 \pm 0,05$ | $0,06 \pm 0,01$ | $0,05 \pm 0,03$ | $1,2 \pm 0,3$ |
| $\overline{N}_h$ | $12,0 \pm 0,3$ | $6,7 \pm 0,3$ | $5,4 \pm 0,4$ | $1,2 \pm 0,1$ |
| $\overline{N}_T$ | $14,9 \pm 0,3$ | – | – | – |
| $\frac{\overline{N}_b \text{ avec } \delta}{\overline{N}_b \text{ sans } \delta}$ | $0,030 \pm 0,004$ | $0,030 \pm 0,004$ | $0,020 \pm 0,004$ | $1,5 \pm 0,2$ |

Nous constatons que le nombre moyen de branches des étoiles émettant un hypernoyau est plus élevé que celui des étoiles sans hypernoyau (sauf pour les gerbes où nous trouvons les mêmes valeurs), mais que le rapport avant/arrière pour les différentes branches reste constant quand on passe des premières aux deuxièmes étoiles. La production des hypernoyaux est donc liée à la complexité des étoiles et à une émission d'énergie plus




Distribution du parcours des hyperfragments (188 étoiles).

grande, comme nous l'avons déjà observé pour les mésons $K^-$ de 1,5 GeV/c, les mésons $\pi^-$ de 17,2 GeV/c et les protons de 25 GeV [(2), (3), (4)].

Le nombre d'étoiles avec $N_h > 7$ est de $(76 \pm 5)$ % et avec $N_T > 7$ est de $(93 \pm 5)$ %.

La distribution des parcours des hypernoyaux est donnée séparément pour les hypernoyaux mésiques et les hypernoyaux non mésiques (*fig.* 1). Nous constatons (tableau suivant) que le nombre d'hypernoyaux non mésiques de très faible parcours est diminué en faveur des hypernoyaux de parcours plus élevé par rapport aux hypernoyaux produits à plus faible énergie.

| | $R \leqq 5\,\mu$ (%). | $5\,\mu < R \leqq 10\,\mu$ (%). | $R > 10\,\mu$ (%). | Références. |
|---|---|---|---|---|
| 3 GeV/c.......... | $62 \pm 4$ | $10 \pm 2$ | $28 \pm 3$ | Nos résultats |
| 1,5 » .......... | $71,2 \pm 3,7$ | $11,5 \pm 1,5$ | $17,3 \pm 1,8$ | (2) |
| 0,8 » .......... | $80,9 \pm 4,6$ | $3,6 \pm 1,0$ | $15,5 \pm 2,0$ | (7) |

Ceci nous montre que le nombre d'hypernoyaux, dont on pourra mesurer l'ionisation a augmenté fortement avec l'énergie incidente.

Pour les hypernoyaux mésiques, il n'y a pas de différence sensible.

La fraction des hypernoyaux mésiques est de $(8,5 \pm 1,0)$ %. La variation du rapport

$$R^- = \frac{\text{hypernoyaux non mésiques}}{\text{hypernoyaux mésiques}}$$

est donnée dans le tableau suivant :

| | E. | $R_{H.N.} < 5\,\mu$. | $5\,\mu < R_{H.N.} \leqq 10\,\mu$. | $R_{H.N.} > 10\,\mu$. | Total. |
|---|---|---|---|---|---|
| $R^-$........ | 3 GeV/c | 57 | 16 | 4,1 | 11 |
| $R^-$........ | 1,5 » | 180 | 20 | 1,8 | 13 |

L'émission des hypernoyaux, qui se fait suivant les rapports avant/arrière suivants :

| | $R \leqq 5\,\mu$. | $5\,\mu < R \leqq 10\,\mu$. | $R > 10\,\mu$. | Total N. M. H. N. | H. N. mésiques. |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{AV}{AR}$............ | $2,9 \pm 0,3$ | $3,2 \pm 0,3$ | $2,2 \pm 0,2$ | $2,7 \pm 0,3$ | $0,8 \pm 0,1$ |

montre l'existence d'une direction d'éjection préférentielle vers l'avant.

D'après l'ensemble de ces résultats préliminaires, il semblerait donc que l'augmentation de l'énergie incidente a pour résultat :

— diminution de la section efficace de production;

— augmentation des parcours des hypernoyaux par :

*a.* augmentation de l'énergie;

*b.* diminution de la masse des hypernoyaux très lourds au profit des hypernoyaux de masse moyenne.

Nous espérons, en combinant l'analyse dynamique et les mesures d'ionisation, déterminer ainsi des modes de décomposition des hypernoyaux de charge moyenne, jusqu'à présent peu connus.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) Empilement exposé par MM. Lock, Combe et Toner au faisceau $m_2$ mis au point par MM. GOLBERT et PERREAU.

(2) G. BAUMANN, H. BRAUN et P. CÜER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1735.

(3) G. BAUMANN, H. BRAUN et P. CÜER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3839.

(4) G. BAUMANN, H. BRAUN et P. CÜER, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 103.

(5) Bruxelles; University College London, Westfield College London.

(6) J. LEMONNE, P. RENARD, J. SACTON, J. E. ALLEN, L. BISHARA, D. H. DAVIS et D. A. GARBUTT, Université de Bruxelles, Bulletin n° 10, 1963.

(7) B. D. JONES, B. SANJEEVAIAH, J. ZAKRZEWSKI, M. CSETJHEN-BARTH, J. P. LAGNAUX, J. SACTON, M. J. BENISTON, E. H. J. BURHOP et D. H. DAVIS, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 236.

(8) E. R. FLETCHER, J. LEMONNE, P. RENARD, J. SACTON, D. O'SULLIVAN, T. P. SHAH, A. THOMPSON, P. ALLEN, Sr M. HEERAN, A. MONTWILL, J. E. ALLEN, M. J. BENISTON, D. A. GARBUTT, R. C. KUMAR, P. V. MARCH, T. PNIEWSKI et J. ZAKRZEWSKI, *Phys. Lett.*, 3, 1963, p. 280.

(9) J. GOLBERT; J. M. PERREAU. C. E. R. N., 63-12, 9 avril 1963.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'hydrolyse alcaline du benzoate d'éthyle en milieu hydroalcoolique.* Note (*) de MM. **Michel Kerfanto, Alain Botrel** et **Claude-Roger Guérillot**, présentée par M. Paul Pascal.

L'influence d'une modification de la nature du solvant sur une réaction faisant intervenir un ion B et une molécule dipolaire A devrait se traduire, en ce qui concerne la variation d'énergie libre d'activation $\Delta F$, par la relation

$$\Delta F = \Delta F^0 + N z_B e \mu_A (n_A^2 + 2) \frac{\cos\theta}{r^2} \left[ \frac{1}{2D^0 + n_A^2} - \frac{1}{2D + n_A^2} \left( 1 - \frac{a^2 \varkappa^2 D}{(2D + n_A^2)(1 + \varkappa a)} \right) \right],$$

expression dans laquelle $\Delta F$ est la variation d'énergie libre pour le milieu considéré. $\Delta F^0$ cette même variation dans l'état standard, $z_B e$ la charge de l'ion B, $\mu_A$ le moment dipolaire de la molécule A, $n_A$ l'indice de réfraction interne de la molécule A, $r$ et $\theta$ les coordonnées cylindriques du centre de l'ion par rapport au centre de la molécule supposée sphérique, $a$ le rayon de cette sphère, D la constante diélectrique du milieu considéré, $D^0$ cette même constante pour l'état standard, $\varkappa$ le terme de Debye-Hückel.

Cette relation a été établie indépendamment par J. E. Dubois (1) et par l'un des auteurs (2). Elle prévoit, en première approximation, une variation linéaire de $\Delta F$ en fonction de $(2D + n_A^2)^{-1}$.

Afin de vérifier expérimentalement cette relation, nous avons étudié l'hydrolyse alcaline du benzoate d'éthyle en milieu hydroalcoolique. Nos mesures ont été effectuées selon la technique classique dite « des fioles simultanées ». Les mélanges hydroalcooliques ont été définis par leur taux en volume $t$ %.

Dans cette réaction :

$$C_6H_5-COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow C_6H_5-COO^- + C_2H_5OH,$$

le benzoate d'éthyle joue le rôle de la molécule dipolaire A, son moment électrique est 2,00 Debye et son indice de réfraction 1,5068, tandis que l'ion $OH^-$ joue le rôle de l'ion B.

La réaction, de type $B_{ac2}$ dans la classification de Ingold (6), est caractérisée par une loi cinétique du second ordre lorsqu'on opère en proportions stœchiométriques. La constante de vitesse K ainsi obtenue est liée à la variation d'énergie libre d'activation par la relation

$$K = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right),$$

dans laquelle $k$ est la constante de Boltzman et $h$ la constante de Planck.

Nos résultats sont réunis dans le tableau I.

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats déjà publiés, en particulier par Hinshewood (3), Ingold (4) et Price (5). Ces auteurs avaient

| T° K. | $t$ (%). | K.10³ (mole⁻¹.s⁻¹). | ΔF (kcal/mole). | $(2D + n_\lambda^2)^{-1}.10^3$. |
|---|---|---|---|---|
| 298 | 0 | 27,3 | 19,57 | 6,29 |
| | 10 | 24,5 | 19,64 | 6,68 |
| | 20 | 15,8 | 19,90 | 7,13 |
| | 27,8 | 9,86 | 20,19 | 7,55 |
| | 40 | 4,46 | 20,65 | 8,32 |
| | 44,6 | 3,28 | 20,84 | 8,68 |
| | 50 | 2,80 | 20,92 | 9,12 |
| | 61,5 | 1,60 | 21,26 | 10,40 |
| | 70 | 1,23 | 21,41 | 11,57 |
| | 77,8 | 0,978 | 21,55 | 13,20 |
| 308 | 0 | 50,0 | 19,88 | 6,59 |
| | 10 | 42,4 | 19,98 | 7,00 |
| | 20 | 29,2 | 20,21 | 7,48 |
| | 27,8 | 18,0 | 20,50 | 7,78 |
| | 40 | 9,63 | 20,89 | 8,77 |
| | 44,6 | 7,03 | 21,08 | 9,14 |
| | 50 | 5,76 | 21,20 | 9,65 |
| | 61,5 | 4,19 | 21,39 | 11,00 |
| | 70 | 3,27 | 21,55 | 12,22 |
| | 77,8 | 2,50 | 21,71 | 14,20 |
| 318 | 0 | 98,2 | 20,12 | 6,91 |
| | 10 | 71,6 | 20,32 | 7,34 |
| | 20 | 48,9 | 20,56 | 7,85 |
| | 27,8 | 31,1 | 20,75 | 8,33 |
| | 40 | 20,3 | 21,12 | 9,22 |
| | 44,6 | 14,4 | 21,33 | 9,56 |
| | 50 | 13,6 | 21,37 | 10,17 |
| | 61,5 | 8,89 | 21,64 | 11,50 |
| | 70 | 7,10 | 21,78 | 12,95 |
| | 77,8 | 6,06 | 21,88 | 15,30 |

toutefois limité leurs expériences à des taux hydroalcooliques supérieurs à 50 % en volume.

Un examen de nos résultats expérimentaux montre que l'expression théorique est convenablement vérifiée pour autant qu'on envisage séparément deux régions délimitées par le mélange $C_2H_5OH, 3H_2O$, soit 51,75 % en volume. C'est ainsi que, pour la température 298°K, lorsque le taux hydroalcoolique demeure inférieur à 51,75 %, les valeurs expérimentales de la variation d'énergie libre se disposent au voisinage de la droite

$$\Delta F = 16,00 + \frac{554}{2D + 2,27},$$

tandis que, pour des taux hydroalcooliques supérieurs à 51,75, ces mêmes valeurs se disposent au voisinage de la droite

$$\Delta F = 20,16 + \frac{106}{2D + 2,27}.$$

Une telle discontinuité, manifestement due à l'influence du solvant, semble devoir s'interpréter par une modification de la structure locale de ce solvant. Une série de travaux, utilisant notamment la diffraction des rayons X, est actuellement en cours au Laboratoire et semble confirmer ce point de vue.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. Barthel et J. E. Dubois, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1649.
(2) C. R. Guérillot, *Thèse*, Rennes, série B, n° 14, 1957, p. 51.
(3) R. A. Faiclouch et C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 538.
(4) C. K. Ingold et W. S. Nathan, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 222.
(5) C. C. Price et W. J. Belanger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2682.
(6) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in organic Chemistry*, Cornell (N. Y.) 1953, p. 302.

(*Laboratoire de Chimie Organique* et *Laboratoire de Chimie théorique, de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Preuve d'une structure cohérente dans les joints de bicristaux fortement désorientés.* Note (*) de MM. **Michel Bisconditi** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un essai de fluage par cisaillement dans le plan de joint de bicristaux orientés d'aluminium a montré que le glissement au joint, pour des bicristaux fortement désorientés, peut être très sensible à de faibles différences d'orientation. Ce résultat témoigne en faveur de l'hypothèse selon laquelle les régions intergranulaires ont une structure ordonnée, conforme à un schéma bien déterminé.

Alors que la plupart des auteurs [(1), (2)] s'accordent à penser que les joints de faible désorientation sont constitués d'un réseau de transition, et qu'ils peuvent être assimilés à un assemblage plan de dislocations, conformément au modèle de Burgers, la structure des joints de forte désorientation a donné lieu à de nombreuses spéculations, sans qu'une réponse définitive ait été donnée. L'idée la plus couramment admise [(3), (4), (5)] est que ces derniers ont une structure peu ordonnée, presque indépendante de l'angle de désorientation.

L'un de nous a montré dans une étude récente (6) le caractère fortement anisotrope des propriétés du joint, incompatible avec la présence de matière amorphe ou mal cristallisée. Afin de recueillir des indices supplémentaires, nous nous sommes proposés de tester le comportement mécanique de joints de flexion, en particulier fortement désorientés, et plus précisément de provoquer un glissement au joint par un essai de fluage, en nous inspirant de techniques décrites antérieurement (7) (8).

Nos échantillons, de dimensions approximatives $15 \times 15 \times 4$ mm, ont été coupés par sciage électrolytique dans des bicristaux de titre 99,9 %, obtenus par fusion et solidification lente sous vide (9). Les deux cristaux sont désorientés autour d'un axe commun [001] situé dans le plan de joint, parallèle à l'axe longitudinal de l'échantillon. Le joint, pratiquement plan, est situé au voisinage d'un plan de symétrie des deux réseaux.

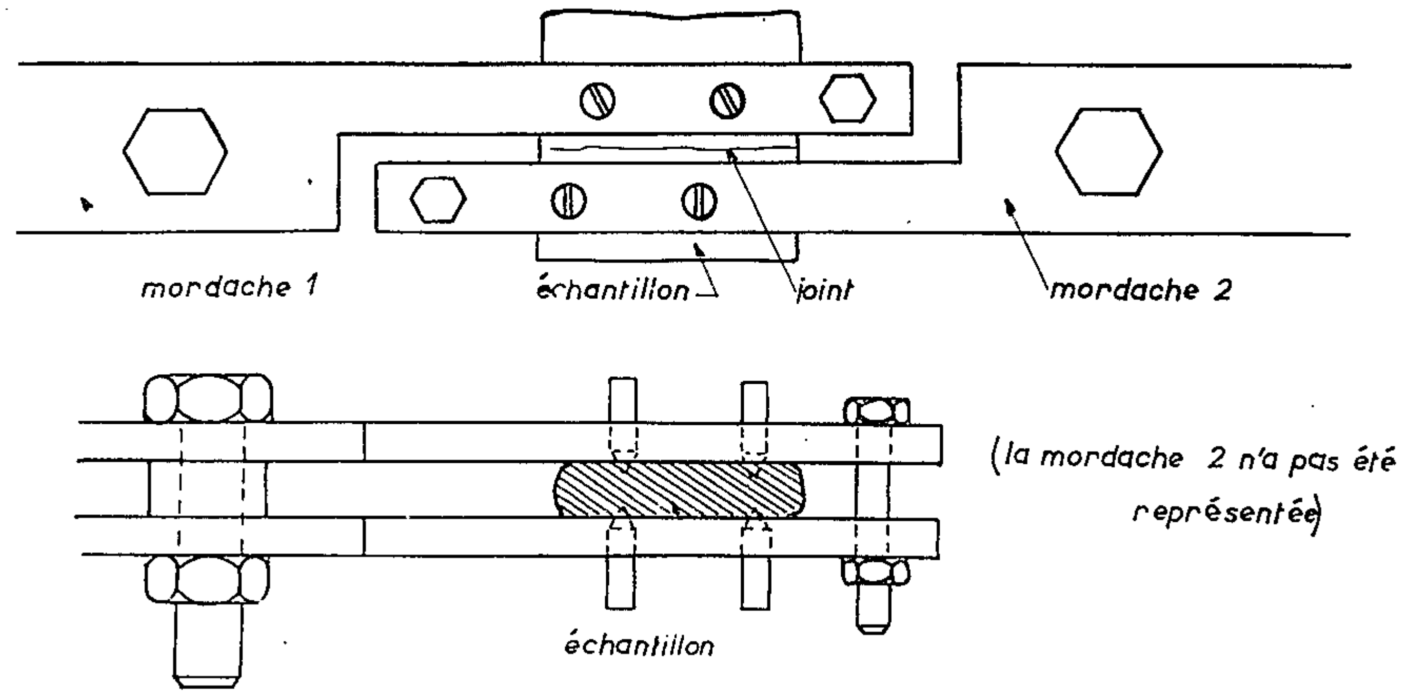



Fig. 1 et 1 *bis*. — Schéma du montage de l'échantillon pour l'essai de cisaillement.

Chaque cristal, partie d'un échantillon bicristallin, est rendu solidaire d'une mordache par des vis de serrage et des vis-pointeau (*fig.* 1 et 1 *bis*), de manière qu'une zone de 1 mm environ de part et d'autre du joint reste libre. L'ensemble est placé dans un four vertical. La mordache supérieure est suspendue à un point fixe; à la mordache inférieure est accroché un plateau, où l'on met une charge convenable. Un tel système crée un cisaillement au voisinage immédiat du joint, dans la direction de l'axe commun. Il ne semble pas y avoir de flexion importante, et il se produit un glissement relatif des deux parties du bicristal au niveau du joint.

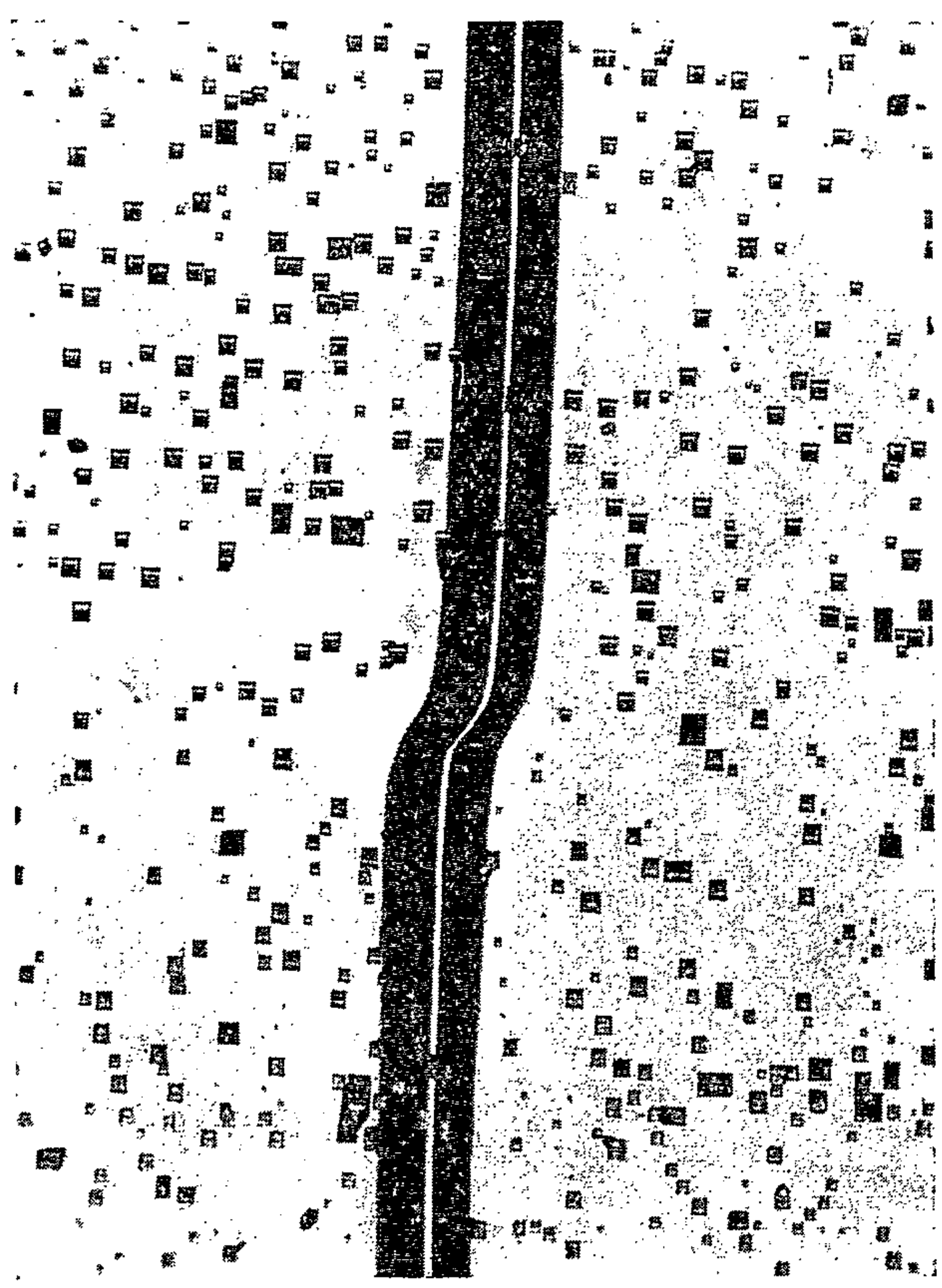


Fig. 2. — Bicristal désorienté de 53° autour d'un axe [001] : le glissement au joint a été de 10 μ environ.

La mesure du glissement a fait l'objet de précautions nombreuses. Nous avons en particulier mesuré systématiquement le glissement en plusieurs endroits sur le même bicristal, pour éviter qu'une mesure unique ne donne un résultat trompeur par suite de phénomènes parasites locaux : répartition hétérogène des contraintes, qui entraîne un glissement irrégulier, effet possible de sous-structures préalables. A cet effet, chaque échantillon, après avoir été poli électrolytiquement, était scarifié légèrement à l'aide d'une lame de rasoir, sur chacune des faces principales,

d'une quinzaine de traits sensiblement équidistants et perpendiculaires au joint. Après l'essai de fluage, un léger polissage électrolytique effaçait les dommages subis pendant la manipulation, sans faire disparaître les traits de rasoir, et les glissements étaient mesurés au microscope. Ajoutons, d'autre part, qu'une mesure était effectuée, à titre de contrôle, sur la « marche » visible à chaque face terminale du bicristal.

Nous avons voulu voir si les joints de macle d'indice faible se comportaient d'une manière spéciale. A cet effet, nous avons étudié des bicristaux correspondant à de tels joints en les comparant à d'autres

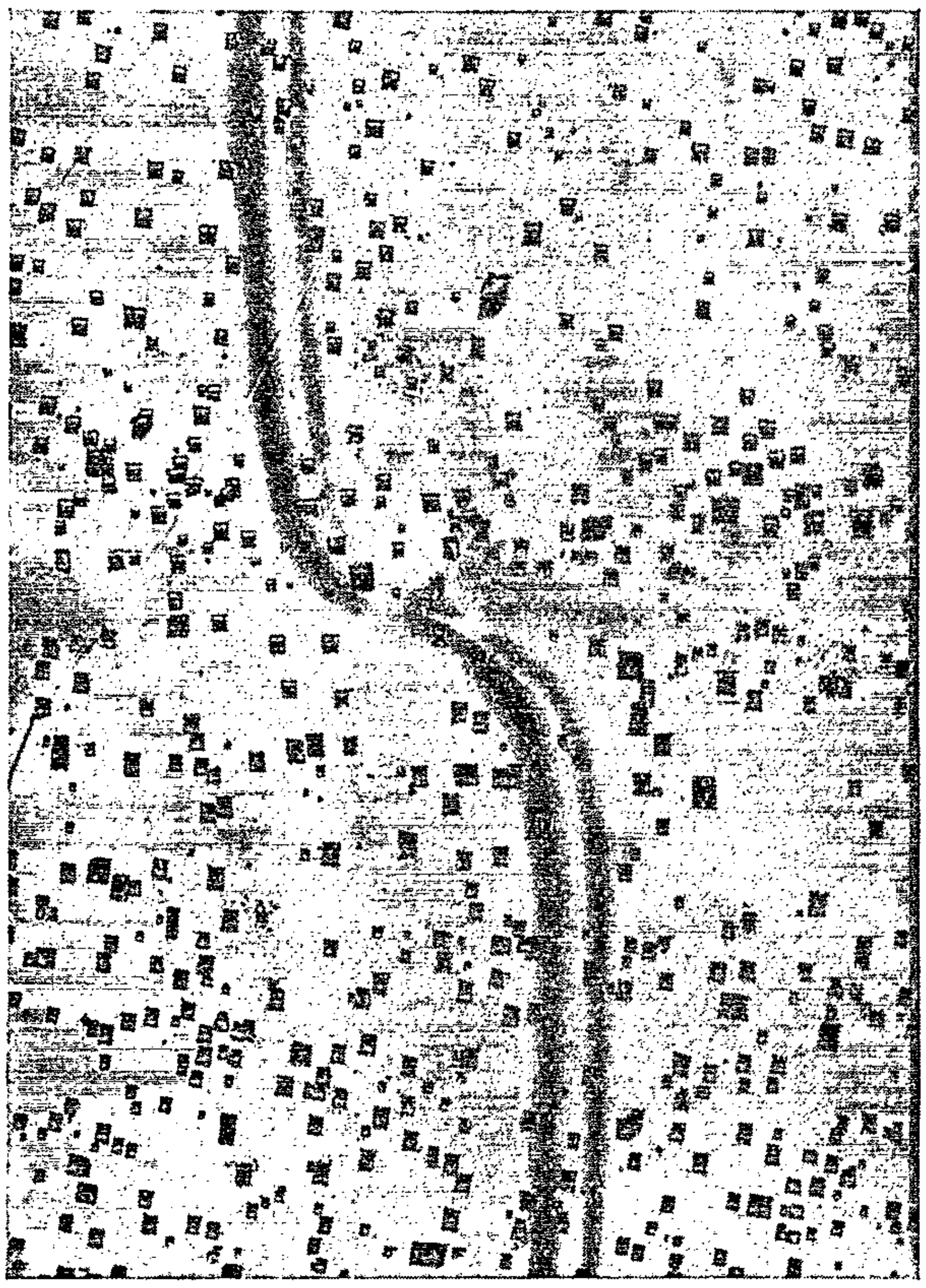


Fig. 3. — Bicristal désorienté de 50° autour d'un axe [001] : le glissement au joint a été de 100 μ environ.

bicristaux légèrement désorientés par rapport à la position de macle. D'une façon plus précise, nous avons choisi les désorientations de 37 et 40° d'une part, puis 53 et 50° d'autre part : 37 et 53° correspondent, à quelques minutes près, aux plans de macle (013) et (012) respectivement. Les résultats ont rapidement donné un renseignement intéressant : dans des conditions expérimentales identiques (joint soumis à une charge de 40 gf/mm$^2$, à la température de 500 ± 5°C, pendant 100 mn), les bicristaux désorientés de 37 et 53° d'une part, de 40 et 50° d'autre part, glissent au joint de façons très différentes (*fig.* 2 et 3). Dans une série

d'expériences, le glissement a toujours été inférieur à 10 μ pour les bicristaux désorientés de 37 et 53°, alors qu'il était de l'ordre de 80 μ pour les autres.

Le résultat précédent apparaît comme original au regard d'expérimentations passées ([8]), mettant en relief que la vitesse de glissement au joint croissait avec la désorientation, rapidement pour les faibles désorientations, beaucoup plus lentement ensuite : dans ces conditions, le glissement apparaissait comme pratiquement indépendant de la désorientation pour les fortes valeurs de celle-ci. On peut penser que le résultat de la présente étude ne peut être mis en évidence qu'à la condition de disposer de bicristaux orientés avec précision.

La brusque variation du glissement pour des joints de désorientations si voisines, toutes choses égales d'ailleurs, montre que, pour des bicristaux désorientés de façon importante, les régions intercristallines, loin d'être désordonnées, sont fortement structurées. Nous remarquerons que le résultat obtenu ici peut être rapproché d'un calcul d'énergie des joints de grain récemment proposé ([9]), qui prévoit des « rebroussements d'énergie » au voisinage des plans de macle, et laisse par conséquent prévoir un comportement spécial des joints correspondants.

Nous nous proposons, dans un avenir proche, de voir si les désorientations correspondant à d'autres plans de macles d'indices plus élevés [par exemple (014), (015)], sont marqués aussi par une chute de l'aptitude au glissement du joint, et si le glissement dépend de l'orientation de la contrainte de cisaillement dans le plan de joint : d'ailleurs en ce qui concerne ce dernier point, des expériences récentes permettent d'ores et déjà de répondre par l'affirmative.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) F. WEINBERG, *Progress in Metal Physics*, 8, 1959, p. 105.
([2]) D. MAC LEAN, *Grain Boundaries in Metals*, 1957, p. 15.
([3]) N. F. MOTT, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 391.
([4]) T. S. KE, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 274.
([5]) R. SMOLUCHOWSKI, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 482.
([6]) C. GOUX, *Mémoires Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 769.
([7]) S. K. TUNG et R. MADDIN, *J. Metals*, Trans. Section, 1957, p. 905.
([8]) F. WEINBERG, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 808.
([9]) C. GOUX, *Mémoires Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 661.

(*Laboratoire de Métallurgie
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la structure micrographique et le mécanisme de croissance de la pellicule de protoxyde de nickel formée par oxydation du nickel dans l'air ou l'oxygène aux températures élevées.* Note (*) de Mme **Laure Berry** et M. **Jean Païdassi**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen des coupes des échantillons de nickel oxydés dans l'air ou l'oxygène a montré qu'au-dessous de 900°C la pellicule de protoxyde est constituée d'une seule couche. Au contraire, au-dessus de cette température, la pellicule comporte, au contact du métal, une mince bande poreuse à cristallisation fine surmontée de protoxyde compact à grains beaucoup plus volumineux. La cinétique de croissance de cette couche interne a été précisée dans l'intervalle 1000-1400°C et son origine discutée à la lumière des résultats.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que les pellicules formées par oxydation du nickel dans l'air à des températures comprises entre 800 et 1400°C, étaient constituées de protoxyde de nickel cubique à paramètre cristallin normal et nous avons précisé leur morphologie telle qu'elle peut être dégagée de l'examen de leur surface. Dans la présente Note, nous nous proposons d'exposer les observations complémentaires que nous avons faites sur les coupes d'échantillons oxydés dans le même intervalle de température et d'en déduire quelques conséquences quant au mécanisme de croissance de la pellicule.

Comme les particularités micrographiques observées sont identiques, que l'atmosphère oxydante soit l'air ou l'oxygène, nous omettrons de préciser celle-ci. Les faits suivants ont pu être ainsi dégagés :

1° Pour les températures inférieures ou égales à 900°C, et pour des durées de réaction pouvant atteindre 100 h, la pellicule apparaît constituée d'une seule couche d'oxyde pour autant que sa faible épaisseur permette de déterminer sa structure micrographique. Dans ces mêmes conditions, sa vitesse de croissance varie avec l'orientation des grains de nickel sous-jacent et l'on observe de plus une corrosion intergranulaire caractérisée (*fig.* 1).

2° Au contraire, au-dessus de 900°C, ces deux types d'irrégularités de croissance disparaissent. En outre, si l'on examine les coupes des échantillons en lumière polarisée, on distingue dans l'oxyde le long de l'interface Ni-NiO, une mince bande de coloration vert clair, d'aspect poreux,

Explication des Figures.

Fig. 1 (G × 740). — Coupe d'une pellicule obtenue par oxydation du nickel dans l'oxygène à 800°C pendant 100 h.

Fig. 2 (G × 150). — Fractographie d'une pellicule de protoxyde de nickel correspondant aux conditions : 1200°C; 100 h.

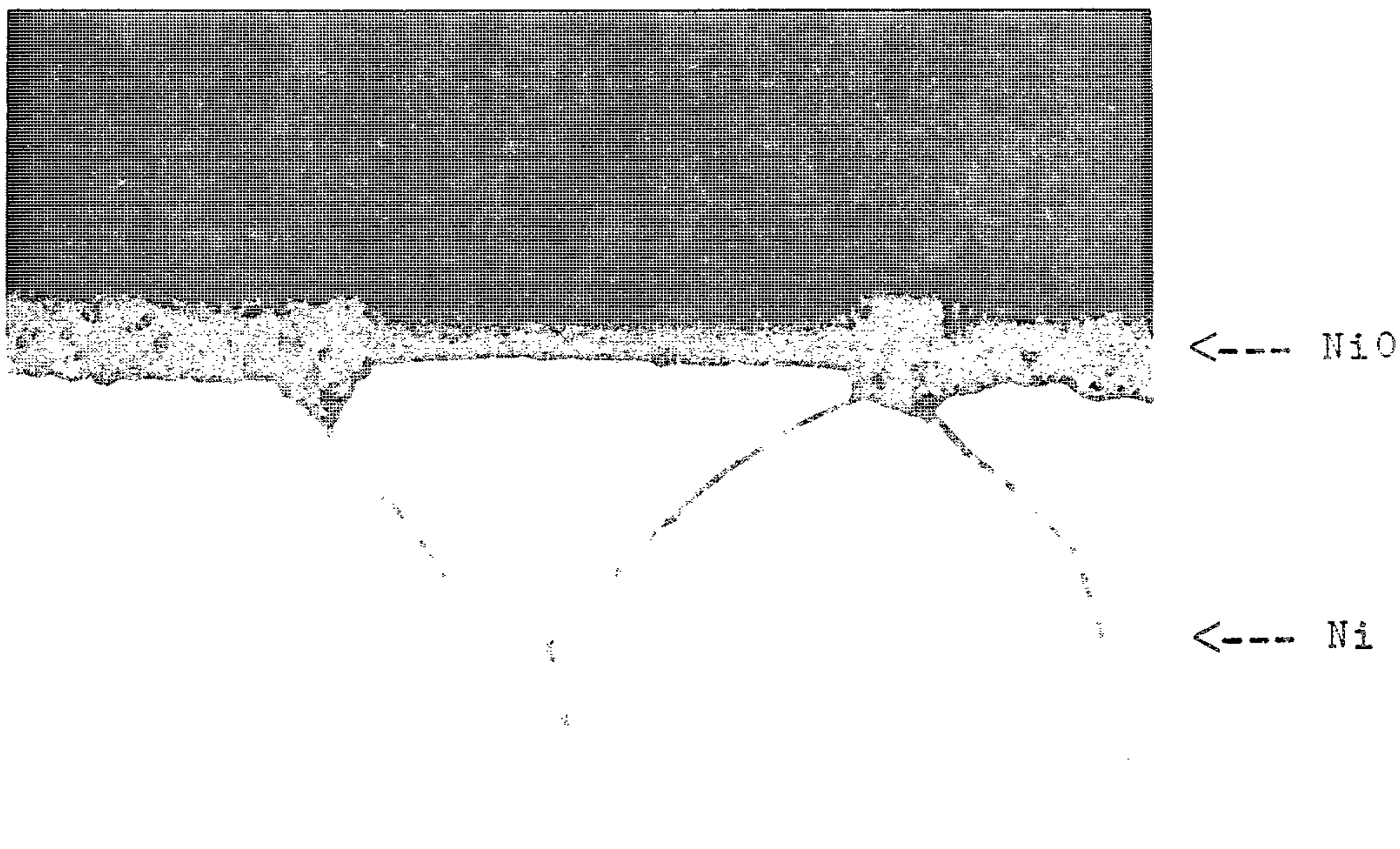



Fig. 1.

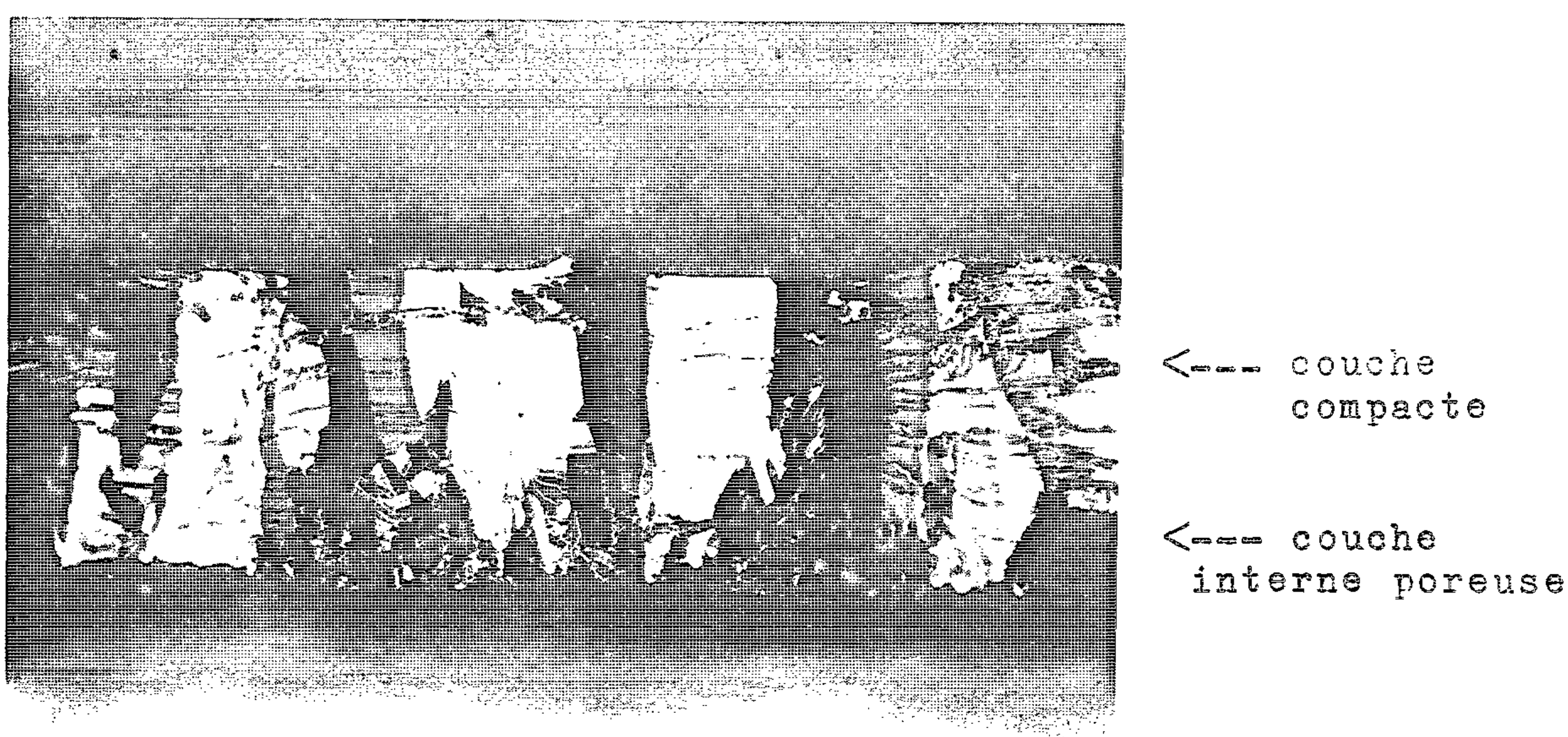



Fig. 2.

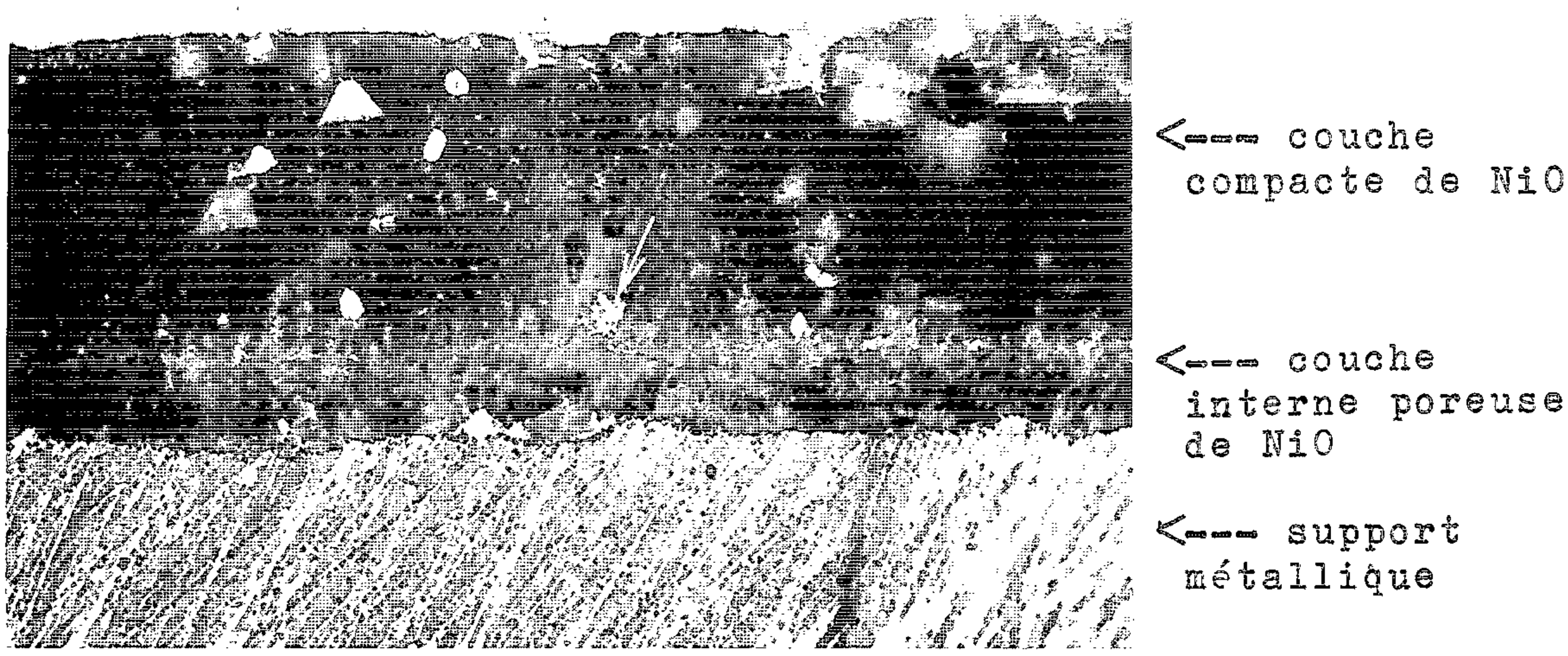

<--- couche compacte de NiO
<--- couche interne poreuse de NiO
<--- support métallique

Fig. 5.

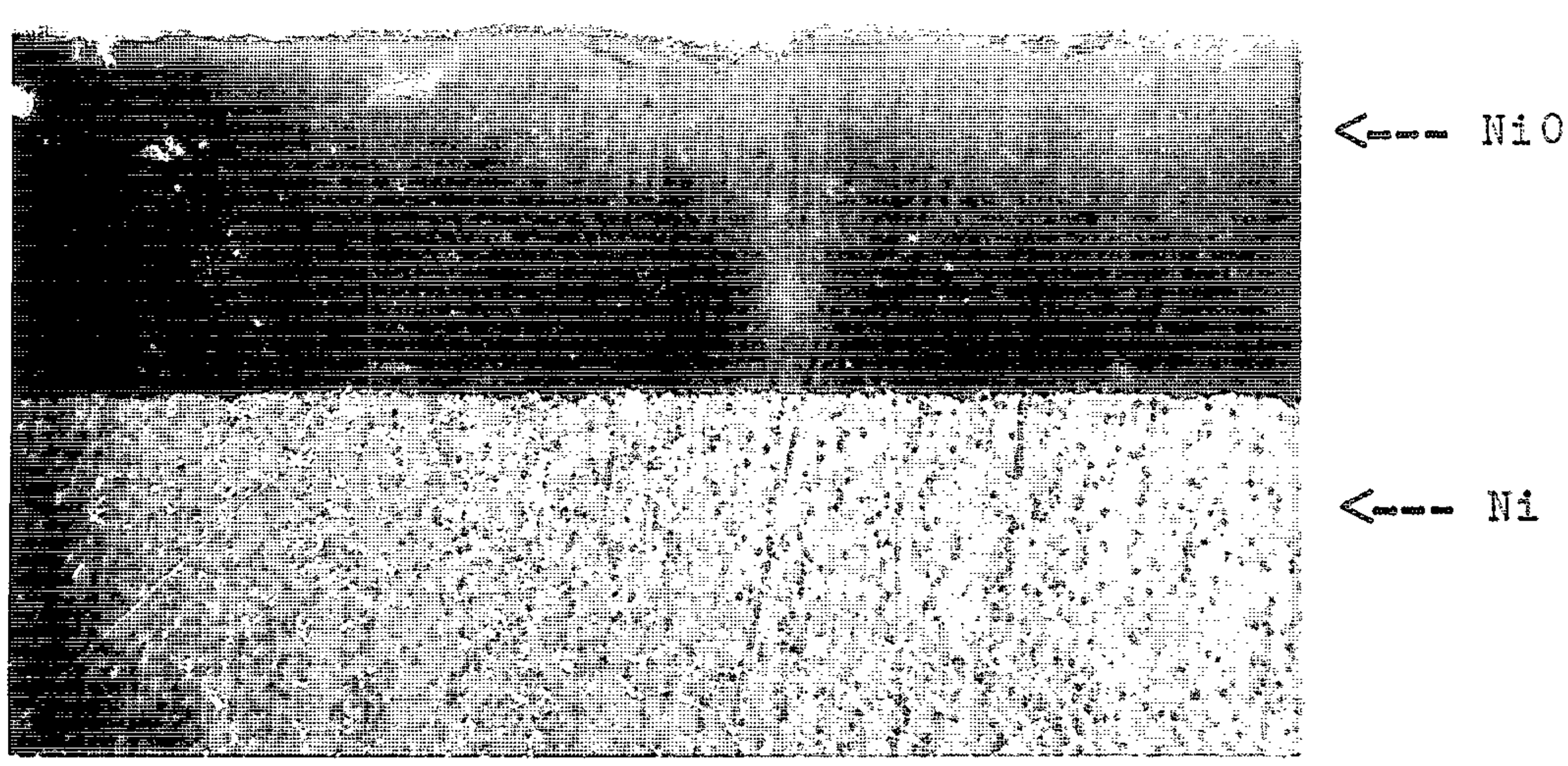

<--- NiO
<--- Ni

Fig. 6.

Fig. 5 (G × 355). — Examen en lumière polarisée de la coupe d'une pellicule obtenue par oxydation du nickel dans l'oxygène à 1200°C pendant 16 h; le témoin inerte (fil de platine ayant initialement 20 μ de diamètre) est repéré par une flèche.

Fig. 6 (G × 740). — Examen en lumière polarisée de la coupe d'une pellicule résultant de l'oxydation d'un nickel de zone fondue à 1000°C pendant 24 h.

alors que l'oxyde qui la surmonte est noir et compact, ce qui suggère l'existence de deux couches, interne et externe, de structures et de propriétés différentes. Ceci est confirmé par l'examen fractographique de la pellicule qui montre l'existence à sa base d'une mince bande à cristallisation fine (*fig.* 2) sensiblement de même épaisseur que la zone vert clair dont il vient d'être fait mention, alors que le reste de la pellicule est constitué de gros grains en général columnaires.

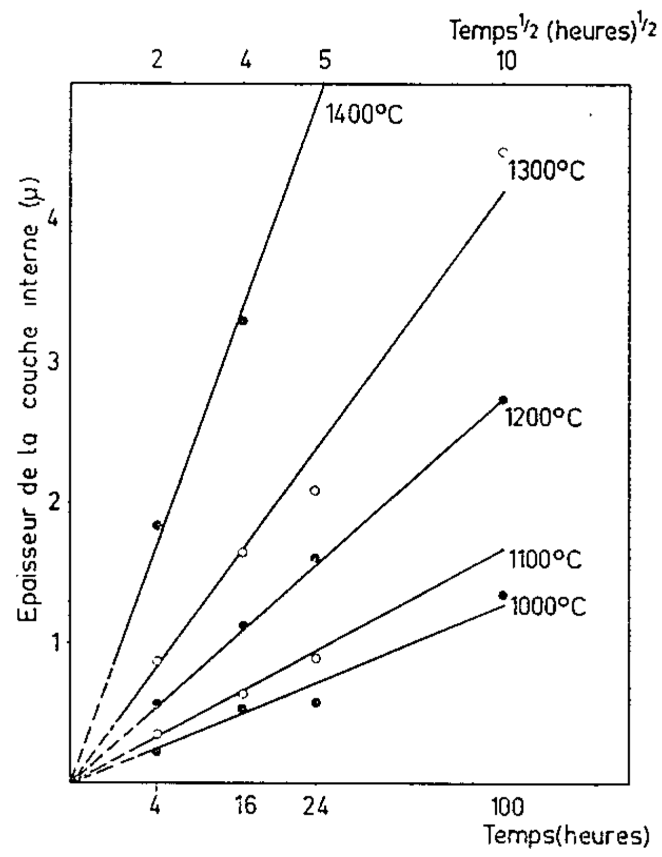



Fig. 3.

3° La cinétique de croissance de la couche interne d'épaisseur $e_i$ a été déterminée à 1000, 1100, 1200, 1300 et 1400°C. Comme celle de l'ensemble de la pellicule d'épaisseur $e$, elle obéit à une loi parabolique (qui, dans le cas présent, s'écrit $e_i^2 = K_i t$), de sorte que son épaisseur relative $e_i/e$ est sensiblement constante dans des conditions isothermes. Par contre, le rapport $e_i/e$ varie de façon appréciable avec la température; sa valeur s'abaisse de 0,4 à 1000°C, jusqu'à 0,3 à 1100°C, et se stabilise aux environs de 0,2 à partir de 1200°C.

Le diagramme de la figure 3 récapitule les résultats cinétiques correspondant à la croissance de la couche interne. La figure 4 permet de comparer, dans la représentation d'Arrhénius, les constantes d'oxydation $K_i$ correspondant à cette dernière avec celles K relatives à la croissance de l'ensemble de la pellicule. Comme on peut le constater, à partir de 1200°C, une même énergie d'activation, trouvée égale

à 49 000 cal/mole, traduit la cinétique globale de l'oxydation et celle de la croissance de la couche interne, ce qui d'ailleurs est la conséquence directe de la stabilisation de la valeur du rapport $e_i/e$ à partir de cette température.

De telles couches internes poreuses prévues par Dravnieks (2) ont été déjà mises en évidence dans le cas de l'oxydation de plusieurs métaux, en particulier par Collongues, Sifferlen et Chaudron [(3), (4), (5)], Païdassi [(6) à (9)], Pettit et Wagner Jr (10) et récemment dans celui du nickel par Czerski, Mrowec et Werber (11), ainsi que par Sartell et Li (12). Elles s'accompagnent souvent de la localisation des témoins inertes à la

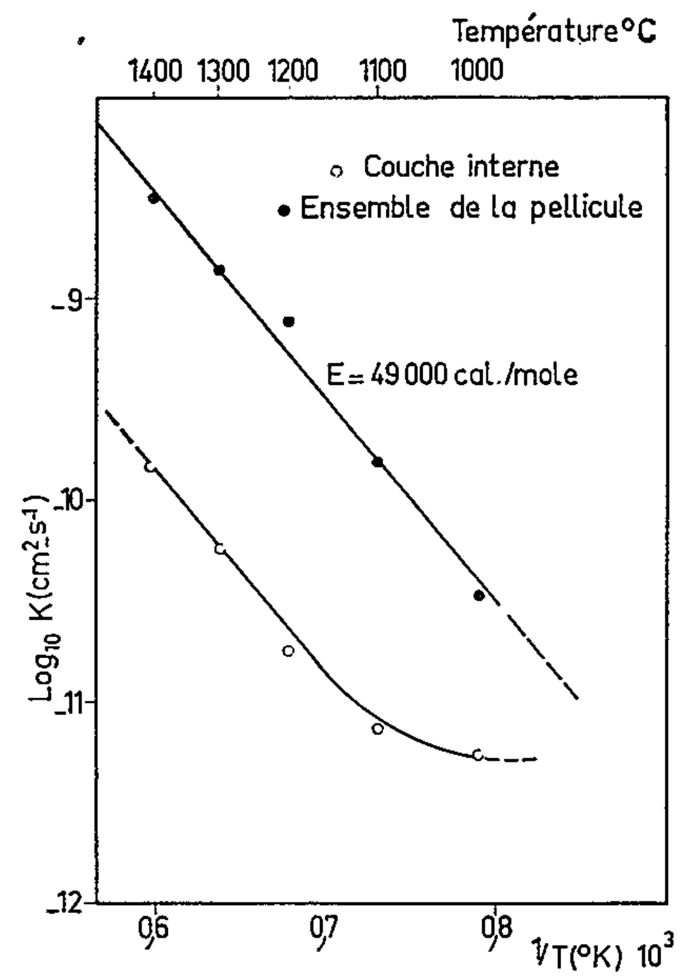



Fig. 4.

surface de séparation des deux couches d'oxyde externe et interne. C'est ce que nous avons observé également dans le cas présent, comme en fait foi la micrographie de la figure 5.

Cependant, une telle localisation ne prouve pas nécessairement que la couche interne se forme par suite d'une diffusion limitée vers l'intérieur, de l'oxygène dans la pellicule. Une telle conclusion serait en contradiction avec la structure en défauts généralement admise pour le protoxyde de nickel qui comporterait exclusivement des lacunes cationiques (13), et peu probable compte tenu du fait que la vitesse d'autodiffusion du nickel dans ce composé est, à 1200°C, environ 2 000 fois plus grande que celle de l'oxygène [(14), (15)]. Il apparaît plus vraisemblable, sur la base des travaux que nous avons cités dans le paragraphe précédent et de nos observations relatives à l'influence de la forme des échantillons sur la morphologie et la cinétique de croissance de la couche interne, que celle-ci se forme surtout par suite du retrait du métal, conséquence de sa diffusion

vers l'extérieur mal compensée par le fluage de l'oxyde dont la plasticité et l'adhérence au métal-support sont insuffisantes. Il en résulterait des microdécollements à l'interface métal-oxyde, ce dernier entraînant le témoin inerte avec lui. Ces microdécollements se cicatriseraient au fur et à mesure, par suite de la réaction du métal mis à nu, avec l'oxygène provenant de la dissociation partielle du protoxyde de nickel sur la face interne de la pellicule en donnant ainsi lieu à la formation de la mince bande poreuse observée.

Cette interprétation est étayée par le fait que, dans le cas de l'oxydation du nickel de zone fondue, pour lequel l'adhérence de la pellicule au support métallique est très améliorée, sans doute par suite de l'élimination presque complète des impuretés métalloïdiques, la couche interne n'apparaît plus (*fig.* 6), observation analogue à celle qui avait été faite par Chaudron et ses collaborateurs, il y a déjà plus de dix ans dans le cas du fer [(3), (4),(5)].

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) J. Païdassi et L. Berry, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 565.
(2) A. Dravnieks et H. J. Mc Donald, *J. Electrochem. Soc.*, 94, 1948, p. 139.
(3) R. Collongues, R. Sifferlen et G. Chaudron, *Rev. Métallurgie*, 50, 1953, p. 727.
(4) R. Sifferlen et R. Collongues, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2167.
(5) R. Collongues, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, Paris, n° 324, 1957.
(6) J. Païdassi, *Thèse*, Paris, 1954.
(7) J. Païdassi, *Boletin Soc. Chilena Quimica* (Chili), 7, 1955, p. 20.
(8) J. Païdassi, 3e *Colloque de Métallurgie*, Saclay (France), juillet 1959, p. 71.
(9) J. Païdassi, C. Carel et A. Bernard (à paraître).
(10) F. S. Pettit et J. B. Wagner Jr, Rapport T. I. D. 14777-10-F 3, janvier 1962.
(11) L. Czerski, S. Mrowec et T. Werber, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 273.
(12) J. A. Sartell et C. H. Li, *J. Inst. Met.*, 90, 1961-1962, p. 92.
(13) M. Verwey, M. Haaijman, H. Romeijn et M. Van Oosterhout, *Philips Research Reports*, 5, 1950, p. 173.
(14) M. O'Keeffe et W. J. Moore, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1438.
(15) J. S. Choi et W. J. Moore, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1308.

*(Centre d'Études Nucléaires de Saclay,*
*Département de Métallurgie,*
*Service de Chimie des Solides,*
*Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides.)*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Variation de la résistivité de monocristaux de gallium de différentes puretés aux températures de l'hélium liquide.* Note (*) de M. **Robert Reich**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur montre que la résistivité résiduelle du gallium varie fortement avec la teneur en impuretés. La résistivité idéale y est également sensible et suit dans le domaine de températures de l'hélium liquide une loi du type $a\,T^2 + b\,T^5$.

Notre étude a porté sur des monocristaux de gallium de différentes puretés, préparés par solidification de gallium fondu dans un tube cylindrique en téflon de 4 mm de diamètre, disposé convenablement par rapport à une facette d'orientation connue d'un gros cristal de gallium ([1]). Ce fort diamètre a été choisi pour éliminer, autant que faire se peut, l'effet de dimension, qui est, on le sait, très important pour les métaux purs aux températures de l'hélium liquide ([2]). Les études de Powell ([3]) et de Erny ([4]) sur la résistivité du gallium nous ont amené à choisir les directions cristallographiques $\vec{b}\,[010]$ et $\vec{c}\,[001]$ pour certains de nos échantillons. Ces deux directions présentent, en effet, le rapport d'anisotropie électrique maximal (6,8 à la température de 20°C, le plus important qui soit connu pour un métal). Nous donnons sur le tableau I les orientations des monocristaux étudiés, leur résistivité électrique à la température de la glace fondante,

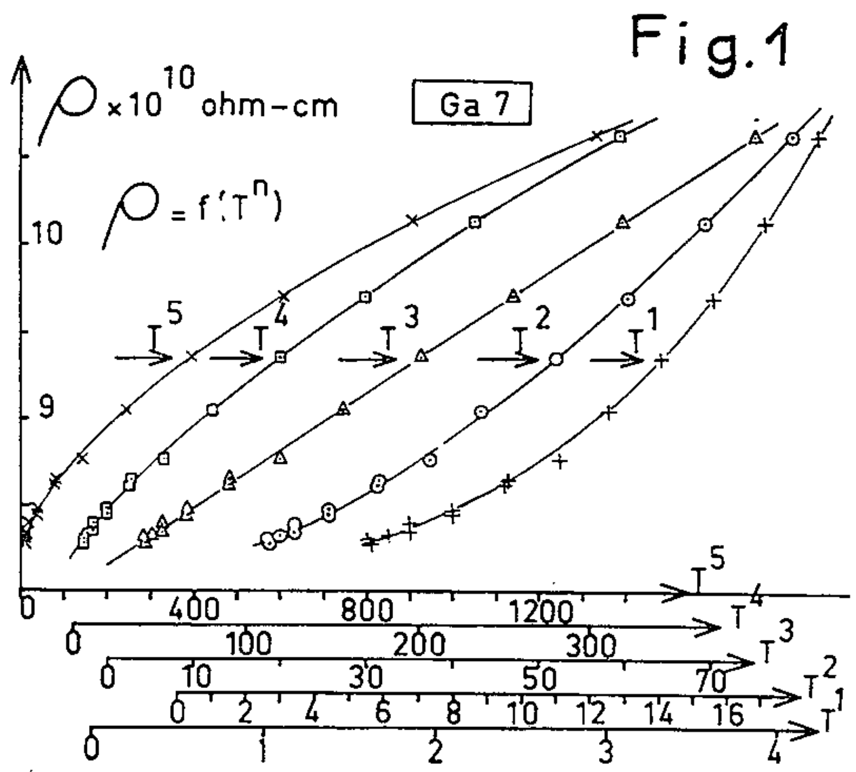
Tableau I.

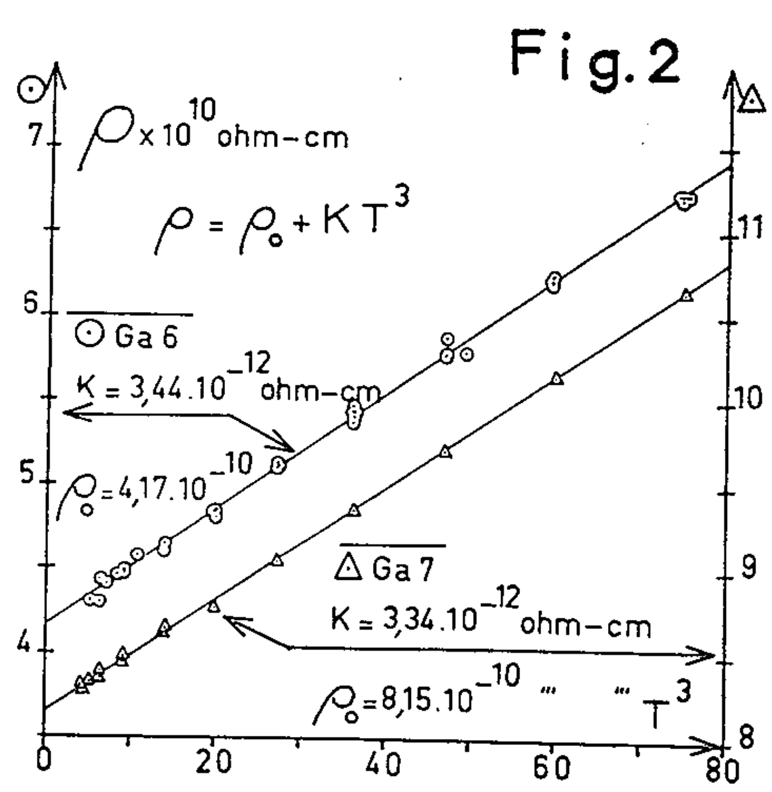
*Titres de puretés, orientations cristallographiques, résistivités résiduelles et coefficients de températures des différents échantillons de gallium.*
Les résistivités sont exprimées en Ω-cm.

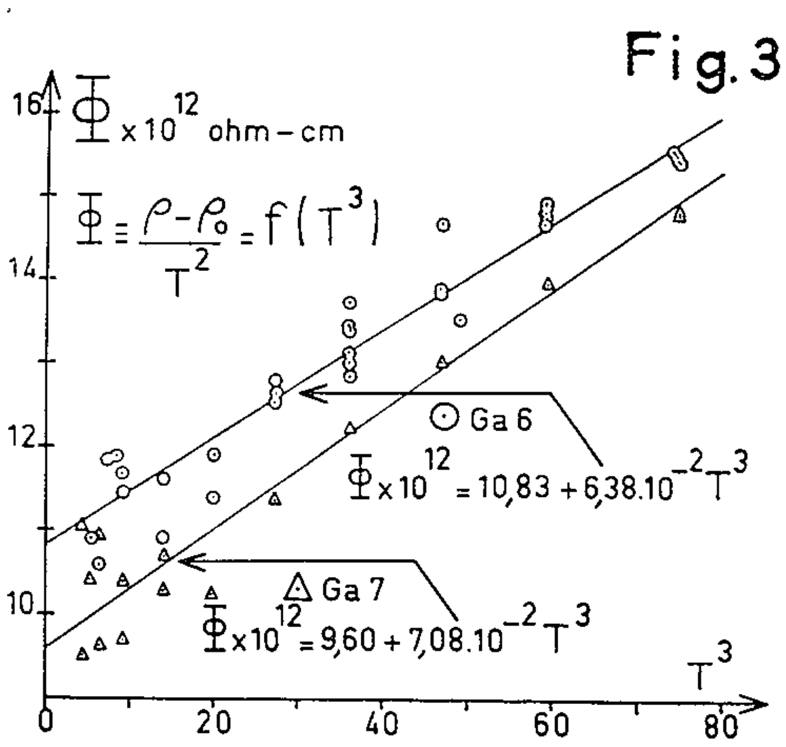
| | Titres (%). | Angles avec | | | $\rho = \rho_{0°K} + KT^3$. | | $\rho = \rho_{0°K} + aT^2 + bT^5$. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\vec{a}$. | $\vec{b}$. | $\vec{c}$. | $\rho_{0°K}$ ($10^{10}$). | K ($10^{12}$). | $\rho_{0°K}$ ($10^{10}$). | $a$ ($10^{12}$). | $b$ ($10^{14}$). |
| Ga 6 ......... | 99,999 3 | 63° | 52° | 50° | 4,17 | 3,44 | 3,98 | 10,83 | 6,38 |
| Ga 7 ......... | 99,998 4 | 51 | 57 | 56 | 8,15 | 3,34 | 8,02 | 9,60 | 7,08 |
| Ga 8 ......... | 99,997 6 | 48 | 56 | 61 | 31,1 | 4,06 | 30,9 | 12,4 | 7,42 |
| Ga 5 ......... | 99,999 6 | 86 | 90 | 4 | 3,85 | 5,74 | 3,72 | 13,6 | 17,1 |
| Ga 4 ......... | 99,999 0 | 86 | 90 | 4 | 13,52 | 6,75 | 13,38 | 16,9 | 17,7 |
| Ga 3 A........ | 99,997 4 | 89 | 89 | 2 | 34,3 | 8,01 | 34,1 | 19,8 | 22,0 |
| Ga 3 B........ | 99,997 4 | 87 | 89 | 3 | 37,5 | 7,96 | 37,3 | 20,0 | 21,4 |
| Ga 2 ......... | 99,820 0 | 87 | 90 | 3 | 4040 | 13 | – | – | – |
| Ga 1 ......... | 99,998 5 | 88 | 4 | 88 | 7,28 | 1,34 | 7,23 | 3,80 | 2,91 |

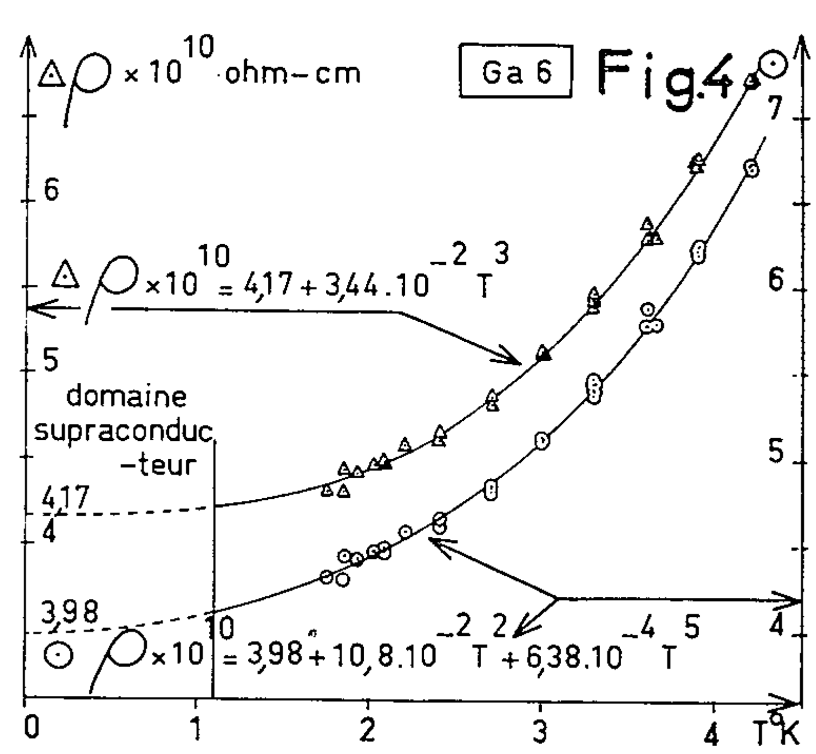
ainsi que leur titre de pureté. Les analyses ont porté sur 32 éléments et ont été effectuées au spectrographe de masse. De ces échantillons nous avons mesuré la résistivité électrique entre les températures de 1,5 et 4,2°K. Pour chacun d'eux nous avons tracé un faisceau de courbes exprimant la résistivité $\rho$ en fonction de puissances entières de la température : $\rho = f(T^n)$, l'exposant $n$ de la température étant compris entre 1

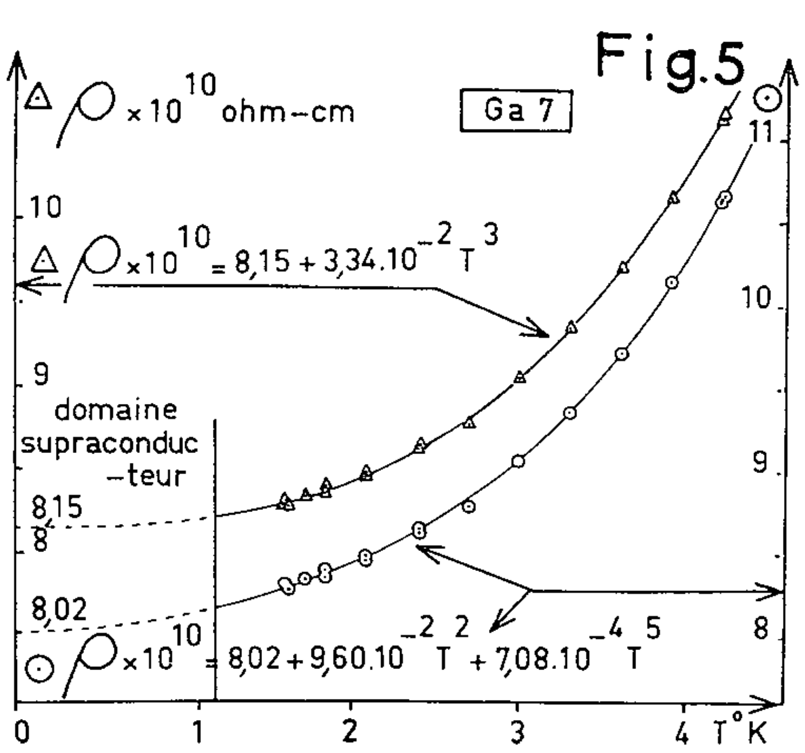
et 5. Pour tous les échantillons nous avons trouvé un aspect identique à celui de la figure 1 relative à Ga 7, où seule la courbe exprimant la résistivité en fonction du cube de la température est une droite. Fait qui amène à

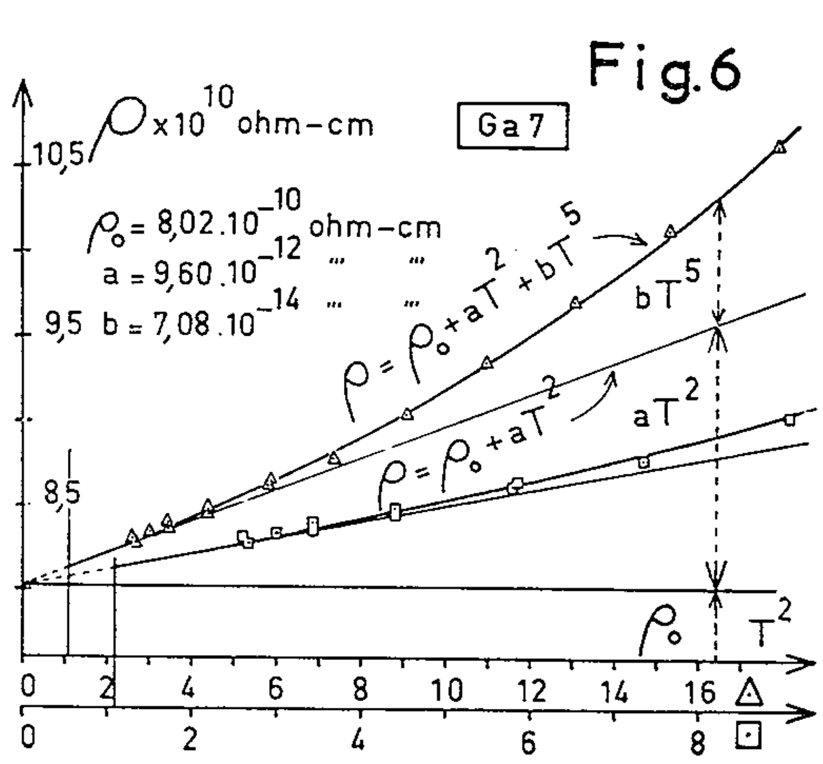


penser qu'il serait possible d'exprimer la résistivité du gallium, dans le domaine de températures de l'hélium liquide, par une expression de la forme $\rho = \rho_{0^\circ K} + KT^3$, comme le montrent les figures 2, 4 et 5, dans le cas des échantillons Ga 6 et Ga 7. Cependant, cette loi de variation de la résistivité ne peut être retenue, pour la raison qu'on trouve à une température plus élevée 13,81°K, comme nous le verrons dans une prochaine Note, des valeurs de l'exposant $n$ de la température nettement supérieures à 3 (4,02 pour Ga 2 et 3,56 pour Ga 2 par exemple), ce qui est en désaccord avec les lois de Grüneisen [5] et Bloch [6] qui prévoient, au contraire, un accroissement de la valeur de l'exposant à mesure que diminue la température et, en particulier, une valeur égale à 5 aux températures voisines du zéro absolu.

Il nous restait donc à chercher si une loi de la forme $\rho = \rho_{0^\circ K} + aT^2 + bT^5$ était susceptible d'exprimer la résistivité de nos échantillons de gallium, dans le domaine des températures de l'hélium liquide. Pour effectuer la vérification d'une telle loi, nous avons commencé à l'appliquer à la détermination de la résistivité résiduelle, c'est-à-dire à la résistivité au zéro absolu. Rappelons ici que cette résistivité résiduelle ne peut être atteinte directement, puisqu'aux températures inférieures à 1,1°K le gallium est supraconducteur [7]. Ayant déterminé les valeurs de la résistivité résiduelle, nous avons alors tracé les courbes $\Phi = (\rho - \rho_{0^\circ K})/T^2$ en fonction de $T^3$. La figure 3, relative aux échantillons Ga 6 et Ga 7, nous montre que ce sont des droites, ce qui est une preuve de la validité de l'hypothèse admise. Signalons ici que la dispersion plus grande des valeurs expérimentales autour de ces droites, lorsqu'on s'approche du zéro absolu, provient de ce que l'erreur relative sur la différence $(\rho - \rho_{0^\circ K})$ augmente à mesure que diminue la valeur absolue de cette dernière. L'ordonnée à l'origine et la pente des droites permettent de déterminer les constantes $a$ et $b$, dont les valeurs pour les divers échantillons sont portées sur le tableau I. Nous pouvons constater que les valeurs des coefficients $a$ et $b$ sont bien proportionnelles à la concentration en impuretés et qu'elles dépendent aussi de l'orientation cristallographique, la valeur maximale pour un titre de pureté donné, étant atteinte pour l'axe $\vec{c}$. Remarquons sur les figures 4 et 5 relatives aux échantillons Ga 6 et Ga 7, que les valeurs expérimentales se placent avec une très faible dispersion sur la courbe théorique $\rho = \rho_{0^\circ K} + aT^2 + bT^5$, où $\rho_{0^\circ K}$, $a$ et $b$ ont les valeurs précédemment calculées. Une autre confirmation de la validité de cette loi et qui est d'importance, consiste en le fait que si l'on calcule, à partir de l'expression de la résistivité établie entre 1,5 et 4,2°K, la résistivité à la température du point triple de l'hydrogène (13,81°K), on trouve, pour tous les échantillons des valeurs très voisines de celles effectivement mesurées, comme le montre le tableau II; ce qui ne s'avère nullement le cas si l'on opère avec la loi en $T^3$.

TABLEAU II.

*Résistivités à 13,81°K des différents échantillons de gallium : calculées d'après la loi de Masharov* (A), *mesurées* (B), *déduites de la loi en* $T^5$ (C), *exprimées en* $10^{-10}\Omega$-cm.

| | Ga 6. | Ga 7. | Ga 8. | Ga 5. | Ga 4. | Ga 3 A. | Ga 3 B. | Ga 1. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A.............. | 345 | 382 | 428 | 891 | 936 | 1 178 | 1 152 | 161 |
| B.............. | - | 414 | 480 | 980 | 986 | 1 048 | 1 065 | 130 |
| C.............. | 95 | 96 | 138 | 155 | 191 | 245 | 247 | 43 |

*En conclusion*, nous pouvons affirmer que la variation de la résistivité du gallium, aux températures inférieures à 14°K peut s'exprimer par une relation de la forme $\rho = \rho_{0^\circ K} + aT^2 + bT^5$. Remarquons d'ailleurs que ceci constitue la première vérification de la loi de Masharov ([8]). En effet, ce théoricien, en introduisant dans le spectre de vibration du réseau atomique l'influence des impuretés, a démontré qu'aux basses températures la résistivité idéale $\rho_i$ est la somme de deux termes dont l'un est proportionnel à la cinquième puissance de la température et l'autre à son carré. La résistivité s'exprime donc, d'après lui, par la relation $\rho = \rho_{0^\circ K} + \rho_i$ avec $\rho_i = AT^5 + \beta_1 T^5 + \beta_2 T^2$, où le terme $AT^5$ de la résistivité idéale correspond au métal pur (loi de Bloch) et le terme correctif $(\beta_1 T^5 + \beta_2 T^2)$ résulte de la diffusion « phonons-impuretés ». Notons qu'une telle étude n'a été possible que parce que nous avons pu disposer de métaux assez purs pour que leur résistivité idéale représente une part notable de la résistivité mesurée (54 % pour Ga 5 et 41 % pour Ga 6) et soit, dès lors, susceptible d'une détermination précise.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) Gallium préparé et analysé par la Société Péchiney-Saint Gobain.

([2]) R. REICH et F. MONTARIOL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1423, 3357 et 3535.
([3]) R. W. POWELL et M. OLSEN-BÄR, *Proc. Roy. Soc.*, A 209, 1951, p. 525-550.
([4]) M. E. ERNY, *Métaux Corrosion*, 33, 1958, p. 253.
([5]) E. GRÜNEISEN, *Ann. Phys.*, 16, 1933, p. 530.
([6]) F. BLOCH, *Z. Phys.*, 52, 1928, p. 555; 59, 1930, p. 208.
([7]) B. B. GOODMAN et E. B. MENDOZA, *Phil. Mag.*, 42, 1951, p. 594.
([8]) S. I. MASHAROV, *Fiz. Metal. Metalloved*, 13, n° 2, 1962, p. 166.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude aux rayons X des phénomènes de précipitation dans un alliage magnésium-zinc à 6 % de zinc.*
Note (*) de MM. **Jean Gallot**, **Krishan Lal**, **René Graf** et **André Guinier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'évolution de cet alliage par revenu après trempe se fait en deux stades. On observe d'abord la précipitation d'une phase intermédiaire β', vraisemblablement sous forme d'aiguilles parallèles à $[0001]_{Mg}$ et présentant des défauts linéaires dans cette direction. Il ne semble pas se produire de phénomènes de pré-précipitation. A partir de 150°C la phase d'équilibre MgZnβ apparaît et se substitue à β'.

L'alliage étudié a été obtenu à partir de métaux très purs, par fusion et coulée sous atmosphère d'argon, à 720°C, avec le procédé du creuset à quenouille. Il a ensuite été homogénéisé en ampoule scellée sous argon pendant 8 jours à 330°C et sa teneur pondérale en zinc est 5,8 %.

A l'équilibre, cet alliage se trouve dans le domaine à deux phases (Mg) + Mg Znβ ([1]). La limite de solubilité est atteinte pour 295°C et la mise en solution a toujours été effectuée à 330°C. Après maintien de 2 h à cette température et trempe à l'eau, on obtient une solution solide homogène ayant la structure hexagonale compacte du magnésium. La décomposition de cette solution solide sursaturée par revenu à des températures comprises entre 50 et 250°C a été suivie sur des monocristaux, à l'aide de diagrammes de cristal fixe ou oscillant, en rayonnement strictement monochromatique $MoK_\alpha$ donné par un monochromateur à quartz courbé.

*Revenu à* 100°C. — Dès 5 h à 100°C, on voit apparaître sur les diagrammes des taches, alignées sur les strates relatives à l'axe [0001] de la matrice (Mg). Elles correspondent à une périodicité de 5,2 Å, ce qui est la valeur du paramètre *c* du magnésium. Ces taches deviennent très intenses après quelques jours de revenu à 100°C et elles se révèlent alors reliées par des traînées de diffusion sensiblement continues (*fig.* 1 et 2). Des diagrammes effectués avec différentes orientations du cristal montrent qu'il s'agit en fait de plans de diffusion dans l'espace réciproque.

Toutes les taches observées peuvent être interprétées en admettant la précipitation d'une phase intermédiaire β', dont le réseau est celui de la phase de Laves hexagonale $MgZn_2$, qui a pour paramètre : $a = 5{,}20$ Å, $c = 8{,}57$ Å ([2]). Il y a trois familles de précipités, orientés par rapport à la matrice (Mg), avec les relations suivantes entre les directions cristallographiques :

$$[11\bar{2}0]_{\beta'} // [0001]_{Mg} \quad \text{et} \quad [0001]_{\beta'} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{Mg}.$$

Ces résultats confirment en grande partie ceux obtenus précédemment par diffraction des électrons ([3]).

*Revenu aux températures supérieures à* 100°C. — Les mêmes phénomènes se produisent à 150, 200 et 250°C, avec une cinétique accélérée lorsque la température augmente.

A partir de 72 h à 150°C, des taches supplémentaires apparaissent en dehors des strates de β′ et deviennent très intenses pour un revenu prolongé

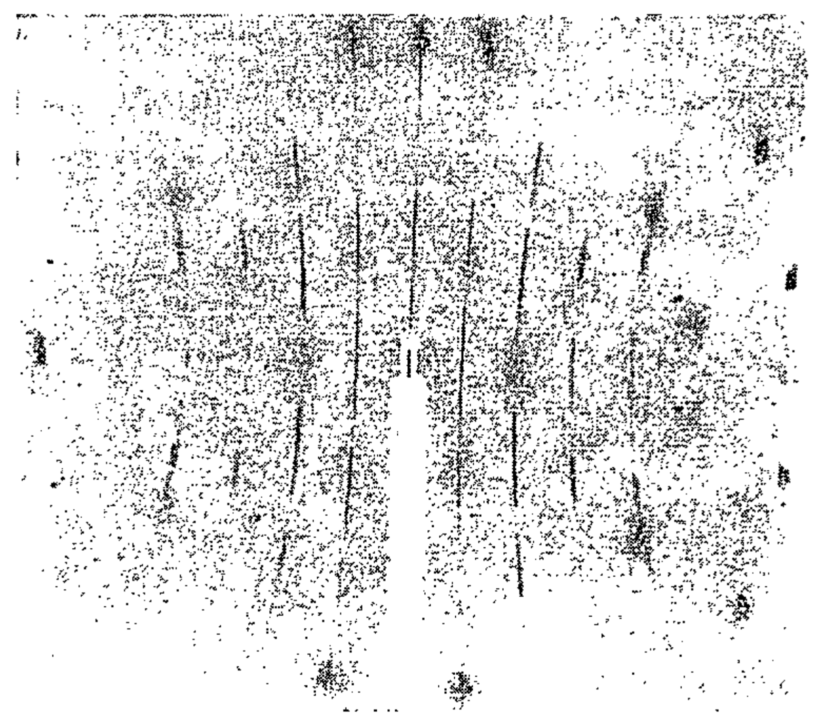


Fig. 1. — 20 jours à 100°, cristal fixe $[0001]_{M}$; horizontal, $MoK_{\alpha}$.

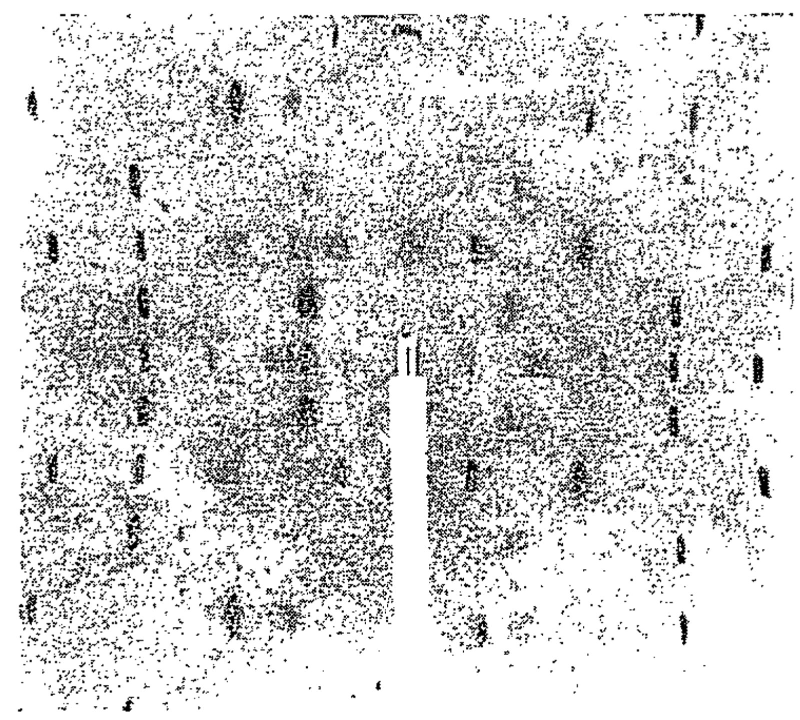


Fig. 2. — 30 jours à 100°, cristal oscillant $[0001]_{M}$; vertical, $MoK_{\alpha}$.

ou aux températures plus élevées, tandis que les taches de la phase transitoire β′ s'affaiblissent (*fig.* 3 et 4).

Ces taches supplémentaires n'ont pas été observées par diffraction des électrons; elles correspondent vraisemblablement à la phase d'équi-

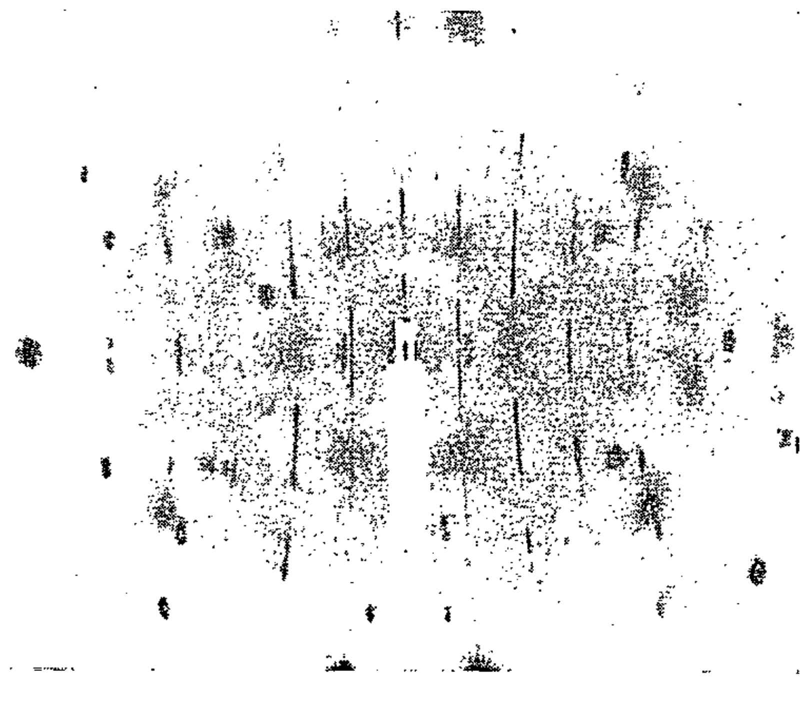


Fig. 3. — 72 h à 200°.

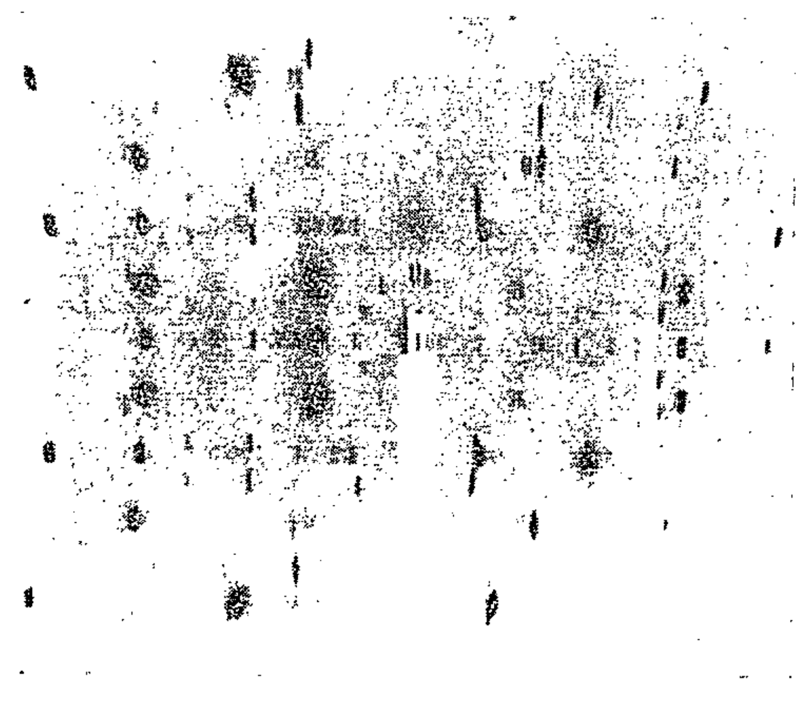


Fig. 4. — 72 h à 200°.

libre MgZnβ. Des diagrammes de Debye-Scherrer effectués dans ces conditions ne montrent que des raies très faibles, qui semblent bien appartenir à la phase d'équilibre ([4]). Au cours de toute cette évolution, les plans de diffusion subsistent, tout en diminuant d'intensité comme les

taches de β′. Le développement de la phase d'équilibre se traduit par une chute de la dureté de l'alliage.

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence deux stades dans la décomposition de la solution solide Mg-Zn : précipitation d'une phase intermédiaire β′, puis de la phase d'équilibre MgZnβ. Mais nous n'avons pas trouvé de phénomènes de pré-précipitation : même à 50°C on observe toujours les taches de la phase β′, accompagnées de plans de diffusion. A aucun moment on n'obtient les plans de diffusion seuls, comme dans le cas des alliages Al-Mg-Si ([5]), où ces plans correspondent à des zones de pré-précipitation linéaires. Ici, les plans de diffusion apparaissent en même temps que les taches de β′, avec une intensité en rapport avec celle

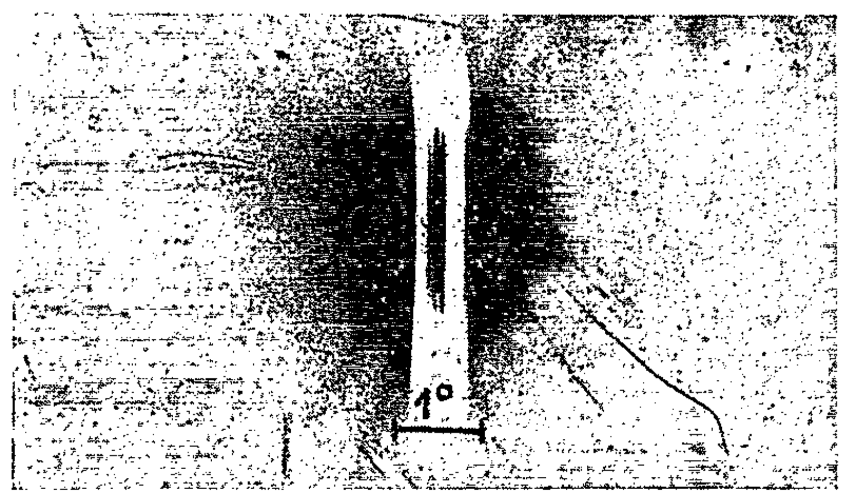



Fig. 5. — Diffusion centrale $CuK_\alpha$, 140 h à 150°.

de ces taches. Ils peuvent donc s'interpréter par l'existence de défauts linéaires dans la phase précipitée, parallèles à la direction $[0001]_{Mg}$. Ces résultats ne rejoignent pas ceux donnés par diffraction des électrons, d'après lesquels des plans de diffusion continus apparaissent d'abord ([3]). Mais on a déjà remarqué, dans le cas des alliages Al-Cu, que les traînées de diffusion sont bien plus continues aux électrons qu'aux rayons X ([6]).

Des essais complémentaires ont été effectués par diffusion aux petits angles du rayonnement $CuK_\alpha$ strictement monochromatique. Ils montrent, sur des échantillons polycristallins à gros grains, que des traînées de diffusion sont issues du centre (*fig.* 5). Mais ces traînées apparaissent en même temps que les taches de β′ et semblent donc liées au facteur de forme des petits précipités, qui sont vraisemblablement de petites aiguilles ou des lames étroites parallèles à la direction $[0001]_{Mg}$.

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill, New York, 1958, p. 928.
([2]) W. B. Pearson, *Handbook of lattices spacings*, Pergamon, London, 1958, p. 731.
([3]) L. Sturkey et J. B. Clark, *J. Inst. Metals*, 88, 1959-1960, p. 177.
([4]) Y. Murakami, O. Kawano et H. Tamura, *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, 24, 1962, p. 93.
([5]) H. Lambot, *Rev. Métallurgie*, 47, 1950, p. 709.
([6]) P. Deschamps, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 807.

(*Laboratoire de Rayons X de la Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime* et *Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Application de la notion de coincement à la combustion des propergols solides composites.* Note (*) de M. **Jacques Burger**, présentée par M. Georges Chaudron.

A partir de considérations relatives à l'effet d'une paroi sur le phénomène de combustion et en calculant une valeur approchée de la vitesse de diffusion des deux fractions composant un propergol solide composite, on examine les modèles valables pour ce type de combustion suivant la pression et la dimension des grains d'oxydant.

Le mécanisme de combustion des propergols composites est encore loin d'être élucidé malgré les nombreuses recherches expérimentales et les tentatives d'interprétation qui ont été proposées [1]. Certains travaux proposaient en particulier l'application des connaissances relatives à la pyrolyse superficielle des solides au cas des propergols composés des mêmes substances chimiques [2]; malheureusement les méthodes de mesure, et en particulier celle du plateau chaud, sont critiquables [3]. De plus, la notion de température de surface est peu utilisable dans les calculs, surtout pour les poudres composites dans lesquelles les deux fractions solides gardent leur individualité. Il n'est d'ailleurs pas certain que la pyrolyse d'un propergol, dont on ne connaît pas toujours l'étape limitative, est régie par une loi d'Arrhenius en fonction de la température de surface [4]. Pour ces diverses raisons il nous a semblé utile de porter notre attention aux phénomènes qui se produisent dans la phase gazeuse.

Lors de la combustion d'un propergol les réactions de surface sont généralement entretenues grâce aux phénomènes exothermiques de combustion et au transfert de chaleur qui en résulte; le calcul de la vitesse de régression présumée de la surface d'un carburant solide suppose donc un bilan thermique. On peut alors proposer un modèle physique partant des réactions de la phase gazeuse en considérant une flamme entretenue à une très faible distance d'une surface plane jouant le rôle d'un puits de chaleur; un tel modèle est idéalisé lorsqu'une flamme plate est stabilisée sur une plaque poreuse refroidie. Mais cette représentation n'est valable que si le mélange des réactifs est réalisé dans la zone de flamme malgré la séparation des fractions oxydante et réductrice dans la phase solide du propergol composite; de plus, des oxydants, tels que le perchlorate ou le nitrate d'ammonium décomposables en $NH_3+HClO_4$ ou $NH_3+HNO_3$, peuvent également donner lieu à une réaction de combustion autonome.

Il semble que les auteurs n'aient pas transposé à cette étude les connaissances acquises dans le domaine de la combustion en phase gazeuse. En effet, on sait que la combustion est ralentie au voisinage d'une paroi qui capte de la chaleur et des espèces actives; il en résulte qu'il existe toujours un faible espace mort entre une flamme stabilisée sur un brûleur et l'orifice de ce dernier. Les précisions suivantes sont acquises :

1° L'espace mort varie en sens inverse de la pression et de la température;

2° A dilution constante il a une valeur minimale au voisinage de la stœchiométrie;

3° Il varie avec la vitesse d'écoulement du mélange;

4° Pour une flamme stabilisée sur un brûleur l'espace mort dans une direction parallèle au flux gazeux est de l'ordre de la dimension de coincement et d'un ordre supérieur à l'épaisseur du front de flamme.

Par conséquent, même si l'oxydant se décompose à la surface du solide, sa combustion monergolique ne peut pas se produire directement contre la surface par suite de l'effet de paroi, alors que la réaction entre le combustible et les produits de pyrolyse de l'oxydant est limitée par leur interdiffusion. Seule la comparaison de ces deux phénomènes permettrait de déterminer celui qui est limitatif, et de décider si la zone de réaction se compose d'une préflamme de monergol suivie d'une réaction mettant en jeu le combustible, ou bien d'une flamme ternaire unique dans un mélange plus ou moins parfait de combustible et de comburant. Étant donné l'extrême fractionnement du combustible et du comburant dans les propergols composites habituels, la distance de diffusion est parfois inférieure à l'espace mort; il est d'ailleurs évident que si les grains d'oxydant devenaient ponctuels, la diffusion serait instantanée alors que pour de gros grains cette dernière est limitative.

On peut déterminer la valeur approchée de la hauteur de mélange en assimilant un grain d'oxydant de diamètre $a$ à un tube de même dimension d'où s'écoule une quantité équivalente de réactif. On utilise la formule d'Einstein, on suppose que les vitesses d'écoulement des deux fractions sont égales et que leur interdiffusion se fait à une température T comprise entre celle de la surface et celle de la flamme. Le coefficient de diffusion varie comme la puissance 3/2 de la température et comme l'inverse de la pression.

On désigne par $\dot{m}$ la vitesse massique de régression du solide égale au produit de la vitesse linéaire $v$ par la masse volumique $\rho_s$ du solide et l'on appelle $\rho_0$ et $\mathcal{D}_0$ les valeurs respectives de la masse volumique de la phase gazeuse et du coefficient d'interdiffusion à la température de référence $T_0$ et à la pression normale; il vient alors

$$y = \frac{a^2 \dot{m}}{8 \mathcal{D}_0 \rho_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}}.$$

La valeur de $\dot{m}$ augmente avec la pression et il en résulte que $y$ tend à croître dans ces conditions alors que l'espace mort diminue; par ailleurs, sous une pression donnée, $y$ varie comme le carré de la dimension des grains.

Une étude numérique peut s'appuyer sur des résultatsp ubliés par d'autres chercheurs [(5), (6)] qui utilisaient le perchlorate d'ammonium comme comburant. Les auteurs indiquent les valeurs des vitesses linéaires $v$ et il est nécessaire d'estimer $\rho_0$, $\rho_s$, $\mathcal{D}_0$ et T; on estime la température T à 1000°K et l'on assimile les produits de la décomposition supposée complète

du perchlorate à un mélange de poids moléculaire égal à 29 et la fraction combustible au monomère correspondant.

*Exemple* (5) : Propergol contenant 77,5 % de perchlorate et 22,5 % de mélange polystyrène + polyester. La masse volumique du solide est voisine de 2 g/cm³ et le poids moléculaire moyen du monomère proche de 110; dans les conditions normales la masse volumique de la phase gazeuse serait alors de $1{,}45.10^{-3}$ g/ml et le coefficient d'interdiffusion de 0,07 cm²/s. On a alors

$$y \simeq 0{,}136 v a^2,$$

$y$ et $a$ étant exprimés en microns et $v$ en centimètres par seconde.

Quant aux distances de coincement $d_{//}$, leurs valeurs minimales pour un mélange d'air et d'un hydrocarbure saturé sont voisines de 0,17 cm sous une atmosphère et elles varieraient comme une puissance de la pression voisine de —0,9 (7). En admettant que cette loi reste valable aux pressions élevées, on obtient les valeurs reportées dans la deuxième colonne du tableau suivant :

| P (atm). | $d_{//}$ (μ) calculée pour un mélange air-HC. | $a = 7\,\mu$. | | $a = 78\,\mu$. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $v$ (cm/s) (5). | $y$ (μ). | $v$ (cm/s) (5). | $y$ (μ). |
| 1 | 1 700 | 0,137 | 0,91 | 0,117 | 97 |
| 5 | 400 | – | – | 0,254 | 210 |
| 10 | 215 | 0,66 | 4,4 | 0,38 | 315 |
| 100 | 27 | 2,4 | 16 | – | – |

Les distances de coincement présumées pour les propergols sont sans doute du même ordre, le comburant provenant du perchlorate gazéifié étant assimilable à de l'oxygène dilué; il faudrait cependant tenir compte de l'effet de température qui doit diminuer quelque peu les valeurs proposées sans en changer l'ordre de grandeur.

La comparaison entre $d_{//}$ et $y$ montre qu'on peut raisonnablement penser que l'espace mort est inférieur à la distance de mélange si la pression n'est pas trop élevée. Il en serait ainsi jusqu'à plusieurs dizaines d'atmosphères pour les grains fins et quelques atmosphères pour les grains de 78 μ; pour des grains de 300 μ la pression limite serait voisine de 1 atm.

Le modèle prémélangé serait valable dans ces conditions; ceci est en accord avec le fait que la granulométrie n'a pas d'influence aux basses pressions alors que les courbes s'écartent aux pressions élevées, la vitesse étant diminuée pour les grains grossiers [(5), (6)]. Aux pressions plus fortes ou pour des granulométries élevées la combustion prend le caractère propre à une flamme de diffusion partielle; pour des valeurs très élevées de ces paramètres l'espace mort de la flamme de monergol $HClO_4 + NH_3$ (qui est certainement plus grand que celui d'un mélange analogue avec un hydrocarbure, car l'ammoniac donne des flammes plus lentes) peut devenir

suffisamment faible pour que cette combustion se produise avant qu'un mélange notable avec le combustible ait pu avoir lieu.

Ces considérations montrent que, dans les conditions opératoires particulières de combustion d'un propergol, la distinction entre flammes de diffusion et de prémélange n'est pas nette; on remarque également que l'augmentation de la pression ou de la dimension des grains joue un rôle tout à fait semblable dans l'établissement du régime de combustion.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) R. SCHULTZ, L. GREEN et S. S. PENNER, *Combustion and Propulsion, Third Agard Colloq.*, Pergamon Press, 1958, p. 367.

(2) R. D. SCHULTZ et A. O. DEKKER, *Fifth Symp. on Combustion*, Reinhold, New York, 1955, p. 260.

(3) W. NACHBAR et F. A. WILLIAMS, *Ninth Symp. on Combustion*, Academic Press, New York, 1963, p. 345.

(4) E. A. ARDEN, J. POWLING et W. A. W. SMITH, *Comb. and Flame*, 6, 1962, p. 21.

(5) M. SUMMERFIELD, G. S. SUTHERLAND, M. J. WEBB, H. J. TABACK et K. P. HALL, *Solid Propellant Rocket Research*, Academic Press, New York, 1960, p. 141.

(6) G. K. ADAMS, B. H. NEWMAN et A. B. ROBINS, *Eighth Symp. on Combustion*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1962, p. 693.

(7) A. E. POTTER et A. L. BERLAD, *Sixth Symp. on Combustion*, Reinhold, New York, 1957, p. 30.

*(Laboratoire de Chimie analytique et inorganique de l'Université de Louvain, Belgique.)*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cinétique de la sulfuration du chlorure de nickel anhydre.* Note (*) de M. **Jean-Claude Colson**, M^lle^ **Denise Delafosse** et M. **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

Contrairement à l'oxyde de nickel qui réagit avec l'hydrogène sulfuré suivant une loi analogue à la loi parabolique ordinaire d'oxydation des métaux, le chlorure de nickel anhydre donne dans les mêmes conditions, le même corps final NiS, mais en suivant, comme c'est le cas pour la réduction par l'hydrogène de certains oxydes métalliques, une loi du type Prout et Tompkins.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la marche de la réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'oxyde de nickel pulvérulent, donnant le monosulfure NiS, s'exprime par une loi cinétique de même type que la loi parabolique ordinaire d'oxydation des métaux transformée dans un système à symétrie sphérique.

Or, le monosulfure se forme également par action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de nickel anhydre suivant l'équation [2]

$$NiCl_2 - H_2S \rightarrow NiS + 2HCl. \quad (1)$$

Nous avons établi que le mécanisme de cette réaction est cependant très différent de celui qui préside à la formation de NiS à partir de l'oxyde.

Le chlorure anhydre est obtenu à partir de l'hexahydrate par déshydratation contrôlée à 200°C dans notre balance à hélice de quartz à enregistrement graphique. La pureté du chlorure est vérifiée par analyse radiocristallographique et mesures de densité.

L'étude cinétique de la réaction (1) a été effectuée par notre technique thermogravimétrique habituelle [3] dans un domaine de température compris entre 155 et 180°C.

Dans ce domaine, la marche de la réaction est indépendante de la masse initiale de l'échantillon. Nous pouvons donc admettre que l'écoulement gazeux à travers le lit réactionnel n'est pas régulateur et que la réaction s'effectue en régime d'attaque uniforme.

Chaque série d'expériences porte sur 12 mg de chlorure anhydre, de granulométrie bien définie et de surface spécifique égale à 66 m²/g, étalé en couche mince sur le plateau d'une nacelle de 15 mm de diamètre.

Les courbes d'avancement de la réaction (*fig.* 1) dans le domaine de température considéré, sous une pression d'hydrogène sulfuré de 12 mm de mercure, ont une forme sigmoïdale caractéristique d'un processus de germination, puis de croissance suivie d'un ralentissement. La vitesse est maximale au degré d'avancement $x = 0,5$ et la loi de Prout et Tompkins [4] rend compte de la marche globale de la réaction. En effet, les courbes précédentes sont bien transformées en droites par une expression de la forme $\log[x/(1-x)] = kt + k'$ (*fig.* 2). Les parties de la courbe situées de part et d'autre du point d'inflexion peuvent être exprimées

par des lois séparées faisant intervenir deux constantes différentes $k_1$ et $k_2$ [4]. Cependant par suite du faible écart existant dans notre cas entre les valeurs de ces deux constantes, il nous semble préférable d'utiliser une valeur moyenne $k$. Ceci paraît justifié par la bonne concordance obtenue pour les valeurs de l'énergie d'activation déterminées, soit à partir de l'expression $\log k = f(1/T)$, soit directement à partir des courbes $x = f(t)$ pour un degré d'avancement donné. On obtient dans les deux cas : $E = 9$ kcal $\pm$ 0,5 kcal.

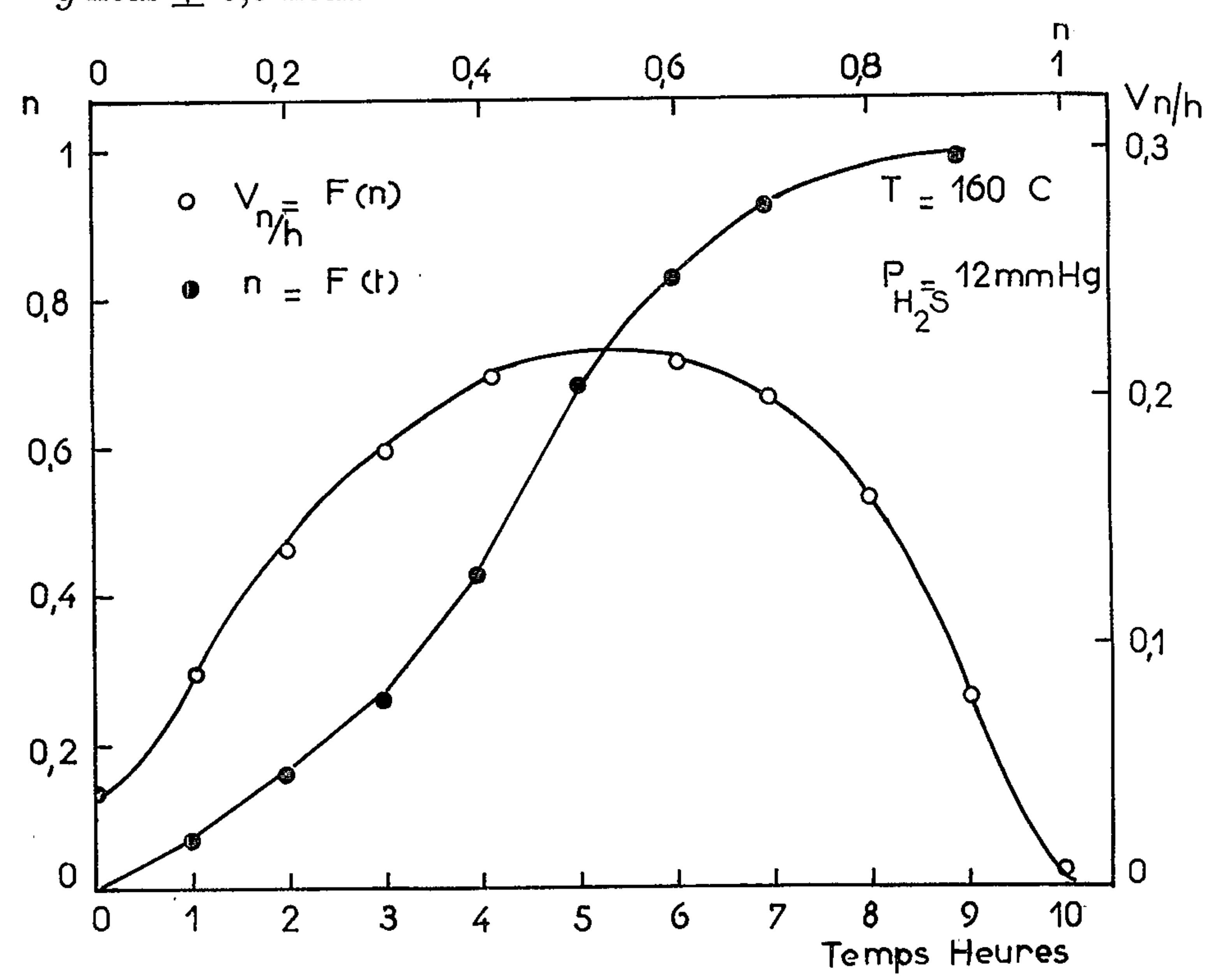



Fig. 1.

L'obéissance à une telle loi suppose la formation de germes actifs dont la croissance s'effectue depuis la surface vers l'intérieur du solide le long de dislocations déjà existantes. La vitesse croît jusqu'au moment où les chaînes de dislocations se rejoignent. Du fait que, par leur croissance, elles viennent au contact les unes des autres, la vitesse va ensuite en décroissant.

Il nous paraît intéressant d'établir un parallèle entre la sulfuration par l'hydrogène sulfuré de l'oxyde de nickel et la même réaction à partir du chlorure. La première [1] obéit à un mécanisme de diffusion des atomes de soufre et d'oxygène à travers la couche de sulfure protectrice ($\Delta = 1,4$) suivant une loi analogue à la loi parabolique ordinaire d'oxydation des métaux transformée dans un système à symétrie sphérique. La seconde obéit au même type de loi que la réduction par l'hydrogène, de certains oxydes métalliques [[5], [6], [7]], ce qui suppose que la phase formée n'est

pas protectrice; en effet, le coefficient de Pilling et Bedworth (8) a dans ce cas pour valeur $\Delta = 0,4$ et ce n'est plus la diffusion qui est régulatrice, mais la germination suivie des processus de croissance des germes et de ralentissement par encombrement.

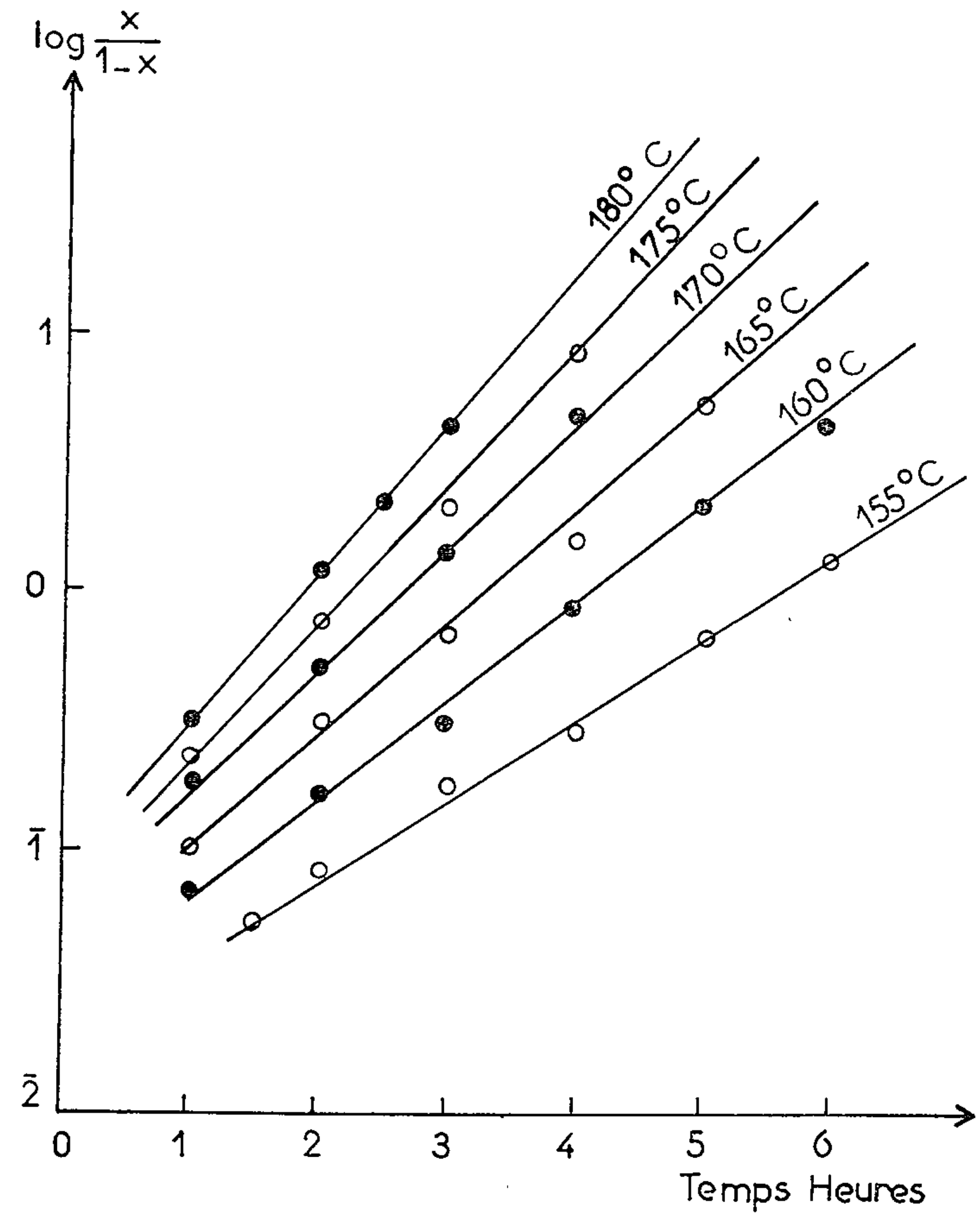



Fig. 2.

Nous étudions la généralité d'une telle différence de comportement en procédant à des expériences comparatives de sulfuration par l'hydrogène sulfuré gazeux du même type que celles qui font l'objet de cette Note sur des oxydes et des chlorures d'autres métaux.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1807.
(2) D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.
(3) P. BARRET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 58, 1958, p. 376.
(4) PROUT et TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 488.
(5) DELMON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 590.
(6) W. D. BOUD, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1573.
(7) P. BARRET et L. C. DUFOUR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2337.
(8) N. G. PILLING et R. F. BEDWORTH, *J. Inst.*, 29, 1923, p. 529.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des complexes thiocyanate de nickel* (II), *cadmium* (II) *et manganèse* (II) *au moyen de l'équilibre de partage de l'acide thiocyanique entre l'eau et la méthylisobutylcétone.* Note (*) de Mlle **Suzanne Tribalat** et M. **José-Maria Calderó**, présentée par M. Georges Champetier.

En utilisant, comme grandeur indicatrice des ions complexants $SCN^-$, la concentration de l'acide thiocyanique présent dans une phase méthylisobutylcétone en équilibre avec la phase aqueuse, nous avons déterminé les constantes de formation des complexes thiocyanate de Ni (II), Cd (II) et Mn (II) à forces ioniques 1,5 et 3.

Les constantes des équilibres de partage des thiocyanates métalliques correspondants ont été calculées; le nickel, le cadmium et le manganèse, peu extractibles, sont séparables du zinc et du cobalt qui tous deux sont extraits à l'état de thiocyanate.

Nous avons précédemment étudié ces complexes par une méthode polarographique, en utilisant la hauteur des vagues cinétiques du thiocyanate de titane (IV) comme grandeur indicatrice de la concentration des ions thiocyanate en solution. Les valeurs des constantes de formation ainsi déterminées sont très précises dans le cas des monocomplexes, mais trop élevées pour les complexes supérieurs (1).

Nous avons donc fait appel à d'autres méthodes, en particulier à l'étude d'équilibres de partage entre l'eau et la méthylisobutylcétone, méthode déjà employée dans notre laboratoire à propos d'autres complexes thiocyanate [(2), (3)]. Mais, alors que précédemment le corps extrait était un thiocyanate métallique dont on suivait la concentration indicatrice de celle des cations libres dans la phase aqueuse, dans le cas présent, c'est l'extraction de l'acide thiocyanique que nous avons choisie pour suivre cette fois la concentration des ions complexants $SCN^-$.

Rappelons le principe de la méthode donnée dans une Note précédente (4) : une fois connue, dans un certain milieu, la constante de l'équilibre de partage :

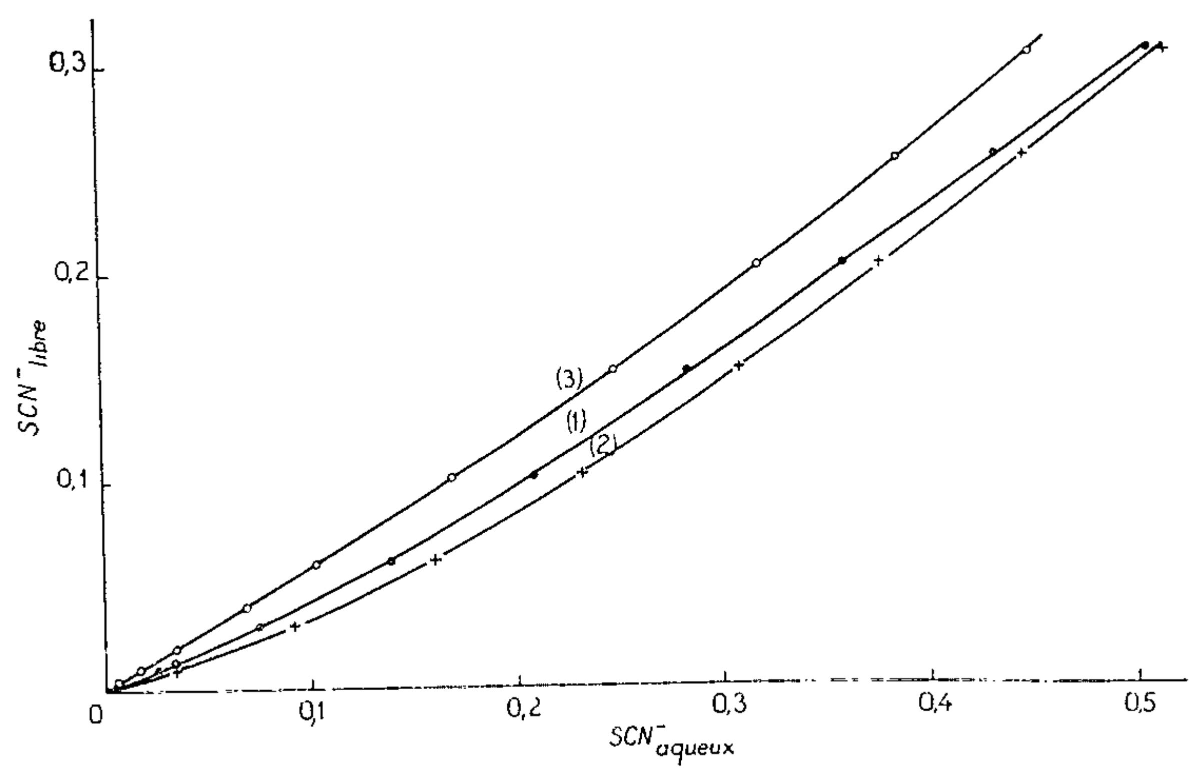
$$(1) \qquad H^+_{aq} + SCN^-_{aq} \rightleftharpoons HSCN_S, \qquad K_{HSCN} = \frac{(HSCN)_S}{(H^+)_{aq}\,(SCN^-)_{aq}},$$

le dosage de l'acide thiocyanique présent dans le solvant à l'équilibre permet le calcul de la concentration des ions $SCN^-$ libres dans une phase aqueuse contenant un accepteur de ces ions, la concentration des ions $H^+$ étant déterminée par titrage acidimétrique. On dose aussi le thiocyanate total en phase aqueuse pour connaître par différence le thiocyanate complexé.

De même que dans notre méthode polarographique (1), la grandeur indicatrice est ici proportionnelle à la concentration des ions complexants

libres. Dans les deux cas, cette dernière est la grandeur finalement déterminée et c'est la même fonction expérimentale $SCN^-_{libre} = f(SCN^-)_{total\ aq}$ que le calcul exploite ensuite pour atteindre les valeurs des constantes de formation. Nous renverrons donc pour cette partie à nos publications précédentes ([1]).

Pour que la méthode soit applicable, il faut que l'extraction de l'acide thiocyanique soit plus importante que celle des thiocyanates métalliques considérés. C'est justement quand cette dernière est trop faible pour être suivie que l'étude de l'extraction de l'acide thiocyanique convient dans le même but d'étude des complexes.




Fonction $SCN^-_{libre} = f(SCN^-_{total})_{aq}$; (1) Ni(II) 0,122 M, (2) Cd(II) 0,119 M, (3) Mn(II) 0,128 M à force ionique 1,5 ($NaClO_4$), $H^+_{aq}$ 0,1 N, $\theta \simeq 20°C$.

Il faut aussi que soit possible l'étalonnage, c'est-à-dire la détermination de la constante de partage $K_{HSCN}$. Il y a là une difficulté car cette constante K varie, non seulement avec la force ionique, facteur favorisant l'extraction, mais aussi dans certaines conditions, avec la nature des ions présents ([4]).

Nous avons donc examiné d'abord l'extraction des thiocyanates de nickel, cadmium et manganèse. Celle du thiocyanate de cadmium, qui est quantitativement la plus importante, a déjà été étudiée dans notre laboratoire à propos d'une séparation cadmium-zinc ([2]).

Le seul équilibre de partage à considérer pour chacun des cations est le suivant :

$$(II) \qquad M^{++}_{aq} + 2SCN^-_{aq} \rightleftharpoons M(SCN)_{2_s}, \qquad K_{M(SCN)_2} = \frac{M(SCN)_{2_s}}{(M^{++})_{aq}(SCN^-)^2_{aq}}.$$

Les valeurs de K ne peuvent être données qu'une fois connues les constantes de formation β cherchées, nécessaires pour calculer les facteurs

du dénominateur dans la relation (II). Mais en cours de travail, une fois vérifié que l'extraction des thiocyanates métalliques ne masquerait pas celle de l'acide thiocyanique, il suffisait de doser dans le solvant le cation métallique et le thiocyanate total pour connaître l'acide thiocyanique d'après la différence $HSCN = SCN_t - 2M(SCN)_2$, l'extraction des thiocyanates alcalins étant négligeable.

La précision de cette détermination s'est trouvée très satisfaisante car les thiocyanates métalliques considérés sont peu extraits.

L'étalonnage — étude de l'extraction de l'acide thiocyanique pur — a constitué la deuxième partie du travail préliminaire. Avec de l'acide perchlorique, nous avons fixé la valeur de la concentration des ions $H^+$ à l'équilibre à environ 0,1 N pour que le rapport de partage $HSCN_S/SCN^-_{aq}$ soit de l'ordre de 1, ce qui correspond aux meilleures conditions expérimentales.

A force ionique maintenue constante dans la phase aqueuse par addition de perchlorate de sodium ($I = 1,5$ et $I = 3$), nous avons trouvé, dans certaines conditions, une diminution de la constante de partage en fonction de la concentration du thiocyanate. Ainsi, à force ionique 1,5, la constante K, voisine de 11 tant que la concentration initiale du thiocyanate ne dépasse pas environ 0,2 M, s'abaisse à 9 lorsque cette concentration atteint 0,8 M. L'effet est plus important à force ionique 3. Les valeurs trouvées sont les mêmes si l'acidité de la phase aqueuse est fixée à 0,3 au lieu de 0,1 N. L'influence des ions réactifs sur la valeur de la constante, liée peut être à des associations ioniques en solution aqueuse, serait donc spécifique des ions $SCN^-$.

Les courbes d'étalonnage $K_{HSCN} = f(SCN^-)_{aq}$ sont tracées pour les forces ioniques considérées. Ensuite, pour l'étude des complexes métalliques, les mêmes extractions sont réalisées mais en présence d'une quantité connue constante $\simeq 0,1$ M du cation à étudier. Toutes conditions égales, l'extraction de l'acide thiocyanique est alors moins importante par suite de la disparition d'une partie des ions $SCN^-$ à l'état de complexes dans la phase aqueuse.

On procède de la manière suivante pour le calcul de la concentration des ions $SCN^-$ libres : à partir d'une première valeur de la constante $K_{HSCN}$ correspondant à la concentration du thiocyanate total en phase aqueuse, on calcule $SCN^-_{libre}$ au moyen de la relation (I). Ensuite la valeur de $K_{HSCN}$ correspondant à cette dernière valeur est lue sur la courbe d'étalonnage et utilisée pour un deuxième calcul de $SCN^-_{libre}$. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on obtienne une valeur constante de la grandeur cherchée. La courbe $(SCN^-_{libre})_{aq} = f(SCN^-_{total})_{aq}$ peut alors être construite.

A partir de cette courbe, représentée sur la figure pour une seule série d'essais relative à chacun des trois cations, les valeurs des constantes de formation $\beta$ sont calculées au moyen de la méthode décrite précédemment [1].

Nous avons trouvé, aux deux forces ioniques 1,5 et 3, les valeurs données dans le tableau suivant :

| | Ni (II). | | Cd (II). | | Mn(II). |
|---|---|---|---|---|---|
| | I = 1,5. | I = 3. | I = 1,5. | I = 3. | I = 1,5 |
| $\beta_1$........ | 13,8 ± 0,6 | 15,5 ± 0,5 | 21 ± 1 | 40 ± 4 | 5,4 ± 0,2 |
| $\beta_2$........ | 56 ± 6 | 48 ± 5 | 96 ± 6 | 400 ± 20 | 20 ± 5 |
| $\beta_3$........ | 50 ± 10 | 20 ± 10 | 355 ± 50 | 800 ± 100 | – |
| $\beta_4$........ | 110 ± 40 | 35 ± 20 | – | – | – |

A force ionique 3, nous avons vérifié que la correction qu'il convient d'apporter à la force ionique par suite de la présence des complexes n'entraîne pas de variations perceptibles de la valeur des constantes.

Pour le nickel, les valeurs du tableau sont très proches de celles données par Fronæus (5). Mais des divergences apparaissent dans le cas du cadmium [(6), (7)] et du manganèse dont seul le premier complexe avait été étudié (8). Les antériorités bibliographiques ont été considérées plus en détail dans nos publications antérieures (1).

A partir des valeurs des constantes $\beta$ et de la concentration du thiocyanate métallique dans le solvant, on peut calculer finalement la constante de partage de ce thiocyanate suivant l'équilibre (II). On obtient les valeurs

$$K_{Ni(SCN)_2} = (7,2 \pm 3).10^{-1} \quad (I = 1,5),$$
$$K_{Mn(SCN)_2} = (8,5 \pm 3).10^{-1} \quad (I = 1,5),$$
$$K_{Cd(SCN)_2} = 40 \pm 15 \quad (I = 1,5) \quad \text{et} \quad 610 \pm 60 \quad (I = 3),$$

à comparer avec celles trouvées précédemment dans notre laboratoire dans le cas du zinc et du cobalt :

$$K_{Zn(SCN)_2} = 5.10^3 \pm 2.10^3 \quad (I = 1) \ (^2); \qquad K_{Co(SCN)_2} = 3,7 \pm 1 \quad (I = 1,5) \ (^3).$$

D'après l'ensemble des constantes de partage et des constantes de formation des complexes, on peut prévoir que le zinc — et aussi le cobalt, mais celui-ci à l'état de tétrathiocyanate et non de $Co(SCN)_2$ (3) — seront quantitativement extractibles par la méthylisobutylcétone et séparables ainsi du nickel, du cadmium et du manganèse eux-mêmes peu extractibles.

(*) Séance du 24 février 1964.


(1) S. Tribalat et J. M. Calderó, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 925 et *J. Electroanal. Chem.*, 5, 1963, p. 176.
(2) S. Tribalat et C. Dutheil, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1960, p. 160.
(3) S. Tribalat et C. Zeller, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2041.
(4) S. Tribalat. *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5586.
(5) S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 21.
(6) I. Leden, *Z. Phys. Chem.*, 188, 1941, p. 160.
(7) D. N. Hume, D. D. Deford et C. C. Cave, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5323.
(8) K. B. Yatsimirskii et N. D. Korableva, *Kh. Neorgan. Khim.*, 3, 1958, p. 339.


(*Laboratoire de Chimie-Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques aspects de la dissociation thermique du sulfate de fer (II) heptahydraté.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Jean-Marie Brégeault** et **Gérald Djega-Mariadassou**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la dissociation thermique du sulfate de fer $FeSO_4$, $7H_2O$ a fait l'objet de plusieurs travaux contradictoires. Certains auteurs ont signalé un oxysulfate, d'autres la formation de sulfate ferrique comme étapes intermédiaires avant $Fe_2O_3$, d'autres enfin affirment le passage direct du sulfate de fer II à l'oxyde $Fe_2O_3$.

Nous avons repris ces études en atmosphère inerte (hélium-azote), puis en milieu oxydant (oxygène) par l'analyse thermogravimétrique (A. T. G.) et l'analyse thermique différentielle (A. T. D.). La difficulté d'exploitation des courbes thermopondérales obtenues en atmosphère oxydante en montée linéaire de température nous a conduits à suivre les phénomènes par analyse des gaz émis (A. G. E.), en utilisant un analyseur binaire du type catharomètre ou un analyseur par infrarouge associés aux deux dipositifs d'A. T. D. récemment présentés [(1), (2)]. Dans le cas de l'analyseur binaire, les conductivités thermiques de l'eau et du gaz sulfureux (gaz à analyser), de l'oxygène ou de l'azote (gaz vecteur), permettent d'identifier sans ambiguïté les gaz provenant de la dégradation du solide (*fig.* 1 et 2). La possibilité d'adjoindre une colonne de chromatographie contribue à donner de grandes possibilités au système de détection. La spectrométrie infrarouge et l'analyse radiocristallographique ont été utilisées pour confirmer ou préciser les phénomènes.

*Décomposition en atmosphère inerte.* — La courbe thermopondérale (130°C/h) traduit les étapes suivantes :

$$FeSO_4, 7H_2O \rightarrow FeSO_4, 4H_2O + 3H_2O,$$
$$FeSO_4, 4H_2O \rightarrow FeSO_4, H_2O + 3H_2O,$$
$$FeSO_4, H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2O.$$

De 280 à 510°C s'établit un régime sans variation de masse. A plus haute température, on distingue deux étapes mais la présence d'un point de rebroussement interdit d'effectuer un calcul valable.

L'A. T. D. couplée à l'A. G. E. fournit une meilleure analyse des phénomènes (*fig.* 1). La première étape *ab-a'b'* traduit le passage au quadrihydrate. Le pic *bc* auquel correspond *b'c'* est lié à la vaporisation de l'eau libérée précédemment (et qui reste en partie sorbée sur le quadrihydrate dans les conditions de l'expérience); cette étape disparaît pour des montées plus lentes (40°C/h). La déshydratation conduit ensuite au monohydrate (*cd-c'd'*), puis au sulfate anhydre (*ef-e'f'*). Le spectre du produit pris en *f* ou *f'* s'identifie avec les données récentes sur $FeSO_4$ [(3), (4)]. L'évolution se termine par deux étapes endothermiques traduisant une perte de $SO_2$. Une analyse de gaz effectuée en montée linéaire de tempé-

rature lente 33°C/h permet, par mesure des aires des pics d'émanation, d'obtenir une meilleure précision quant à l'établissement du schéma traduisant la décomposition :

$$6FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3\alpha + 3SO_2,$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3\alpha + 3SO_3, \qquad 3\left(SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2\right),$$

schéma confirmé par l'analyse radiocristallographique.

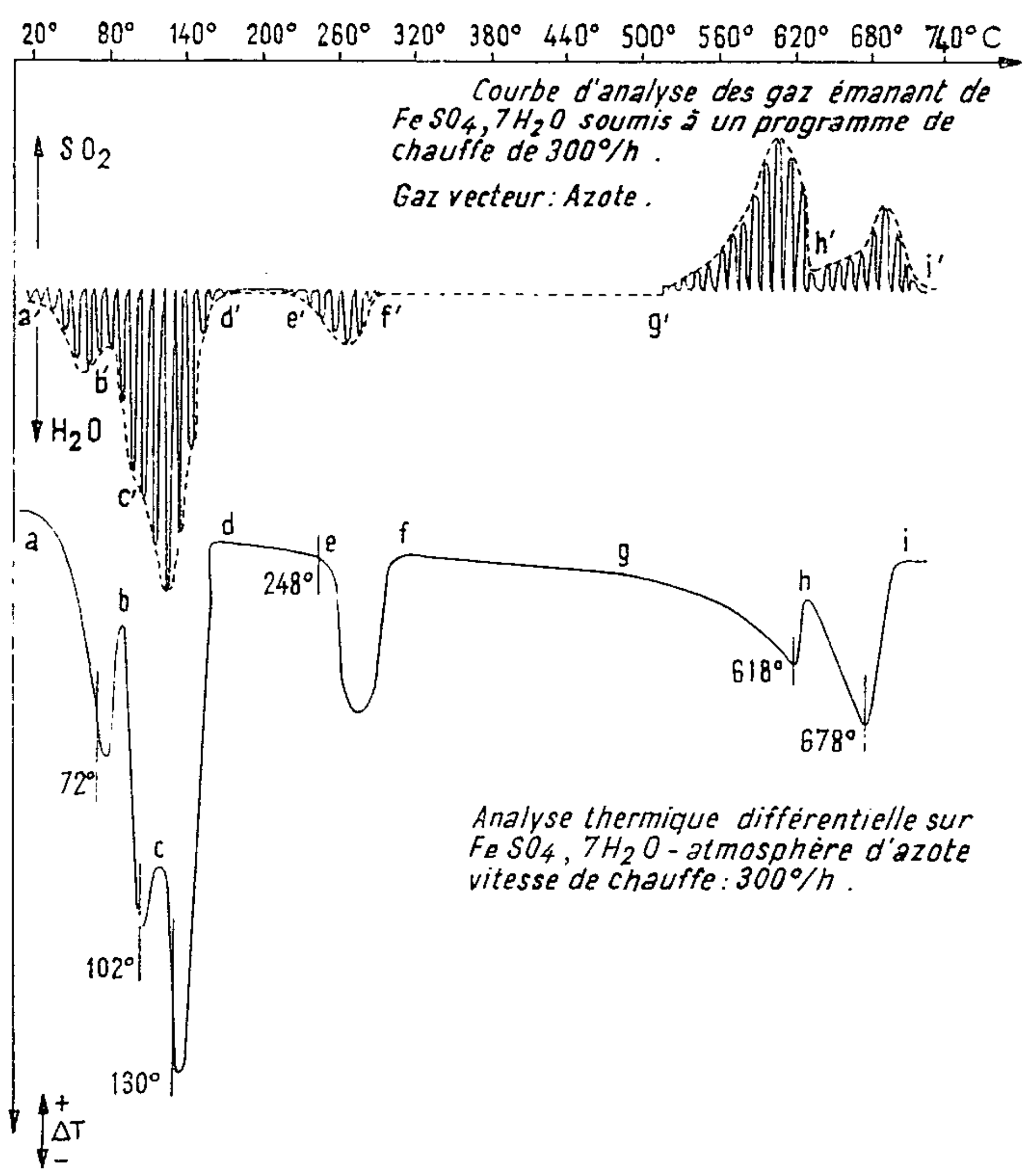



Fig. 1.

*Décomposition en atmosphère oxydante.* — L'interprétation de la courbe thermopondérale (130°C/h) obtenue est plus délicate ; on reconnaît le passage par le quadrihydrate mais avant que sa transformation en monohydrate soit achevée il se produit un gain de masse certainement dû à une oxydation. A haute température, l'existence d'un point d'inflexion traduit encore une décomposition en deux étapes avant l'oxyde $Fe_2O_3\alpha$.

L'A. T. D. et l'A. G. E. permettent de préciser ces phénomènes (*fig.* 2). En $d_0e_0$ on rencontre un processus légèrement exothermique auquel correspond une perte d'eau $d'_0e'_0$ (qui ne peut être confondue avec celle correspondant à la déshydratation du monohydrate) puis en $f_0g_0$, un pic nettement individualisé lié à une évacuation de vapeur d'eau.

Le domaine de température de ce phénomène suggère l'existence d'eau fortement liée ou de groupements hydroxyles. L'étude infrarouge du produit

pris en $e_0$ ou $f_0$ dans les régions 3 et 6 μ, permet d'identifier seulement des groupements hydroxyles; l'ensemble de ces résultats et la figure de diffraction X du produit pris en $f_0$ caractérise $FeSO_4OH$ récemment étudié par Johansson ([5]).

Le produit obtenu en $g_0$ examiné par analyse radiocristallographique ne correspond ni à $Fe(SO_4)_3$, ni à un mélange $Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3\alpha$ (toutefois il n'est pas exclu que ces composés puissent être à l'état amorphe).

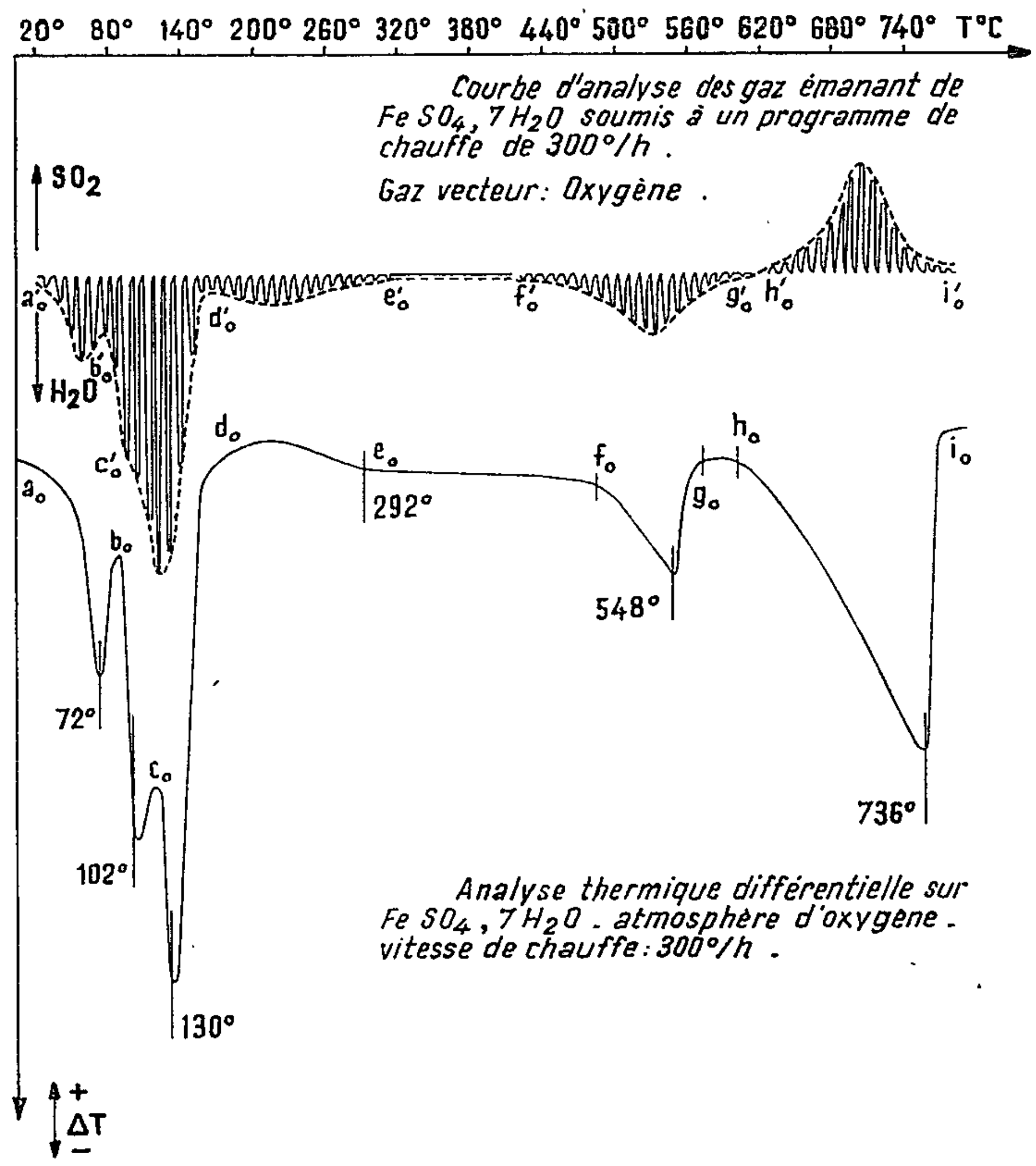



Fig. 2.

L'examen infrarouge dans la région des groupements $SO_4^=$ (en particulier vers 1000-1100 $cm^{-1}$) confirme ces résultats. Pour expliquer les spectres X et infrarouge et le fait qu'en $f'_0 g'_0$ on ne décèle pas par chromatographie des gaz émis de pertes simultanées d'eau et d'anhydride sulfureux, nous proposons en atmosphère oxydante :

$$FeSO_4, 7H_2O \rightarrow FeSO_4, 4H_2O + 3H_2O,$$

Départ d'eau sorbée,

$$FeSO_4, 4H_2O \rightarrow FeSO_4, H_2O + 3H_2O,$$

$$2[FeSO_4, H_2O] + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2FeSO_4OH + H_2O,$$

$$6FeSO_4OH \rightarrow 3Fe_2O(SO_4)_2 + 3H_2O,$$

$$Fe_2O(SO_4)_2 \rightarrow Fe_2O_3\alpha + 2SO_3, \quad 2\left(SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \frac{1}{2}O_2\right).$$

Il eut été intéressant de confirmer l'existence de $Fe_2O(SO_4)_2$ par une preuve différente du faisceau concordant de résultats que nous avons énoncés ci-dessus, en particulier par la synthèse de ce corps par diffusion à l'état solide d'un mélange de $2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3$, toutefois, les essais n'ont pas abouti ce qui peut s'expliquer par la température relativement basse ($< 600°C$) à laquelle on a opéré pour éviter la décomposition de $Fe_2(SO_4)_3$.

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt du couplage A. T. D.-A. G. E. dans l'étude des mécanismes de décomposition qui se font avec départs simultanés de deux ou plusieurs gaz. L'étude d'échantillons moins importants que ceux que nous avons mis en jeu ici (30 à 50 mg) permettra d'accroître le pouvoir séparateur de ces méthodes en diminuant l'influence des processus de transferts de masse et de chaleur et facilitera le contrôle de la pression des gaz provenant de la dégradation.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) G. PANNETIER, J. M. BREGEAULT et J. GUÉNOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2158.
(2) G. PANNETIER, A. MICHEL, J. M. BRÉGEAULT et G. DJEGA-MARIADASSOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1204.
(3) J. COING-BOYAT, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 939.
(4) C. W. F. T. PISTORIUS, *Ind. J. Phys.*, 33, 1959, p. 363.
(5) G. JOHANSSON, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1234.

(*Laboratoire de Chimie X, Faculté des Sciences*
12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'emploi du perchlorate de magnésium comme déshydratant.* Note de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. René Fabre.

A partir de $CO_2$, CO, $SO_2$, $H_2S$ et $H_2$, à des températures supérieures à 100°, le perchlorate de magnésium — contrairement à l'anhydride phosphorique — provoque des réactions qui se traduisent par la fixation de certains d'entre eux et la libération d'oxygène ainsi que, dans certains cas, d'acide chlorhydrique. Il en résulte des variations importantes de la composition des gaz soumis à son action déshydratante.

Le perchlorate de magnésium est employé fréquemment pour déshydrater de nombreux gaz, soit à l'état anhydre, soit à l'état trihydraté. Ainsi que divers auteurs l'ont déjà montré [(1) à (3)], son usage à la température ordinaire est justifié dans la plupart des cas, mais il nous a paru intéressant de savoir s'il en est de même lorsque le contact entre gaz et solide se fait à des températures supérieures. Nous avons donc effectué quelques essais jusqu'à 300° et les premiers résultats obtenus sont rassemblés dans cette Note.

Le mode opératoire peut être résumé de la façon suivante. Une nacelle de silice fondue, contenant un poids connu de perchlorate de magnésium anhydre, est placée dans un tube de quartz en communication avec une trompe de Sprengel qui permet d'obtenir un vide de l'ordre de $10^{-2}$ mm de mercure. A ce stade, un volume exactement mesuré du gaz mis en expérience est introduit dans l'appareil par l'intermédiaire d'une cloche à robinet reposant sur la cuve à mercure. La température de la nacelle est alors élevée jusqu'au point choisi, ensuite les gaz sont extraits par la trompe pendant le refroidissement, puis mesurés et analysés. Il s'agit donc d'une méthode expérimentale à caractère plus statique que dynamique, mais qui permet de suivre les phénomènes avec une assez grande précision.

Les composés gazeux qui ont été soumis aux essais sont les suivants : anhydride carbonique, oxyde de carbone, anhydride sulfureux, hydrogène sulfuré et hydrogène. Leur pureté, dans tous les cas, était supérieure à 99,6 %.

Tableau I.

| | Gaz mis en expérience (ml). | Gaz recueilli après 24 h (ml). |
|---|---|---|
| $CO_2$ | 36,24 | 36,32 |
| CO | 34,73 | 34,66 |
| $SO_2$ | 42,75 | 42,75 |
| $H_2S$ | 41,00 | 40,92 |
| $H_2$ | 44,23 | 44,30 |

*N. B.* — Les volumes sont exprimés à 0° et sous 760 mm de mercure.

Tout d'abord, leur inertie vis-à-vis du perchlorate de magnésium a été vérifiée à la température de 22-23°. Les analyses ont montré qu'aucune réaction n'avait pris naissance après une durée de contact de 24 h. Les volumes de gaz mesurés avant et après leur passage dans l'appareil se trouvent rassemblés dans le tableau I où l'on remarque, entre ces deux volumes, de très petites différences qui sont de l'ordre des causes d'erreur attribuables aux lectures de jauge.

Les expériences conduites à 200 et 300°, ainsi qu'à 100° dans le cas de l'anhydride sulfureux, ont donné les résultats dont l'ensemble est rapporté dans le tableau II.

TABLEAU II.

| | Volume gazeux mis en expérience (ml). | Volume gazeux résiduel (ml). | Composition procentuelle du gaz résiduel. |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ à 200° ........ | 40,41 | 40,19 | $CO_2 = 99,6$ |
| $CO_2$ à 300° ........ | 35,98 | 36,28 | $CO_2 = 98,26$ $O_2 = 1,74$ |
| CO à 200° ......... | 39,95 | 39,80 | $CO = 99,7$ |
| CO à 300° ......... | 35,48 | 35,51 | $CO = 99,15$ $O_2 = 0,85$ |
| $SO_2$ à 100° ......... | 38,12 | 37,68 | $SO_2 = 98,9$ $O_2 = 0,6$ |
| $SO_2$ à 200° ......... | 42,75 | 37,71 | $SO_2 = 95,57$ $O_2 = 4,43$ |
| $SO_2$ à 300° ......... | 43,48 | 29,87 | $SO_2 = 43,4$ $O_2 = 56,6$ |
| $H_2S$ à 200° ........ | 34,25 | 33,54 | $H_2S = 97,47$ $HCl = 2,53$ |
| $H_2S$ à 300° ......... | 28,81 | 22,79 | $H_2S = 92,7$ $HCl = 5,0$ $O_2 = 2,3$ |
| $H_2$ à 200° .......... | 41,27 | 41,89 | $H_2 = 97,98$ $HCl = 1,21$ $O_2 = 0,34$ |
| $H_2$ à 300° .......... | 38,59 | 37,89 | $H_2 = 96,65$ $HCl = 2,0$ $O_2 = 1,35$ |

On constate que l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone sont stables à 200°, mais qu'ils favorisent la décomposition du perchlorate de magnésium à 300° avec libération d'oxygène. Ce dernier phénomène est général avec les gaz étudiés et se manifeste dès 100 ou 200°, sauf dans le cas de l'hydrogène sulfuré pour lequel il n'a été décelé qu'à 300°.

De plus, l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré entraînent la formation d'acide chlorhydrique.

Ce sont les constituants soufrés : $H_2S$ et $SO_2$ qui réagissent le plus rapidement. Les quantités d'anhydride sulfureux fixé à l'état de sulfate de magnésium, dans nos conditions expérimentales, ont été respectivement de 6,7 et 30,5 ml à 200 et à 300°. Enfin l'hydrogène sulfuré donne lieu à la formation de traces de soufre libre qui se dépose sur la paroi froide du tube, à la sortie du four.

Toutes ces observations ont été faites à partir des gaz et du perchlorate anhydres. Un mélange gazeux hydraté conduit tout d'abord à la formation de perchlorate de magnésium trihydraté, puis à celle de l'hexahydrate. Nous avons constaté, par une méthode qui pourra être exposée ultérieu-

rement, qu'en présence de ces composés, les réactions que nous venons de décrire, sont encore plus intenses. D'autre part, il était inutile d'étendre nos expériences à une température supérieure à 382° (± 2) qui est celle de la décomposition très rapide du perchlorate de magnésium anhydre.

Il convient d'ajouter que ces gaz sont stables si l'on opère en présence d'anhydride phosphorique au lieu de perchlorate de magnésium. Seul, l'hydrogène sulfuré subit, à 300°, une très légère décomposition.

On est donc en droit de conclure :

1° que l'usage du perchlorate de magnésium comme déshydratant peut entraîner des modifications très importantes d'un mélange qui serait consitué des composés gazeux que nous avons choisis, si la température atteint 200 et même 100°;

2° que les interactions sont d'autant plus rapides que la température est élevée et qu'elles entraînent, d'une part des pertes notables par oxydation et fixation sur le perchlorate, d'autre part un dégagement non négligeable d'oxygène et d'acide chlorhydrique.

Il ne semble donc pas possible, en prenant le domaine des gaz d'origine volcanique pour exemple, de substituer le perchlorate de magnésium à l'anhydride phosphorique.

(1) H. H. Willard et G. F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2255-2259 (§ 30.122).

(2) G. F. Smith, *Ind. Engin.*, 19, 1927, p. 411-414.

(3) E. Moles et C. Roquero, *Ann. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 31, 1933, p. 11.

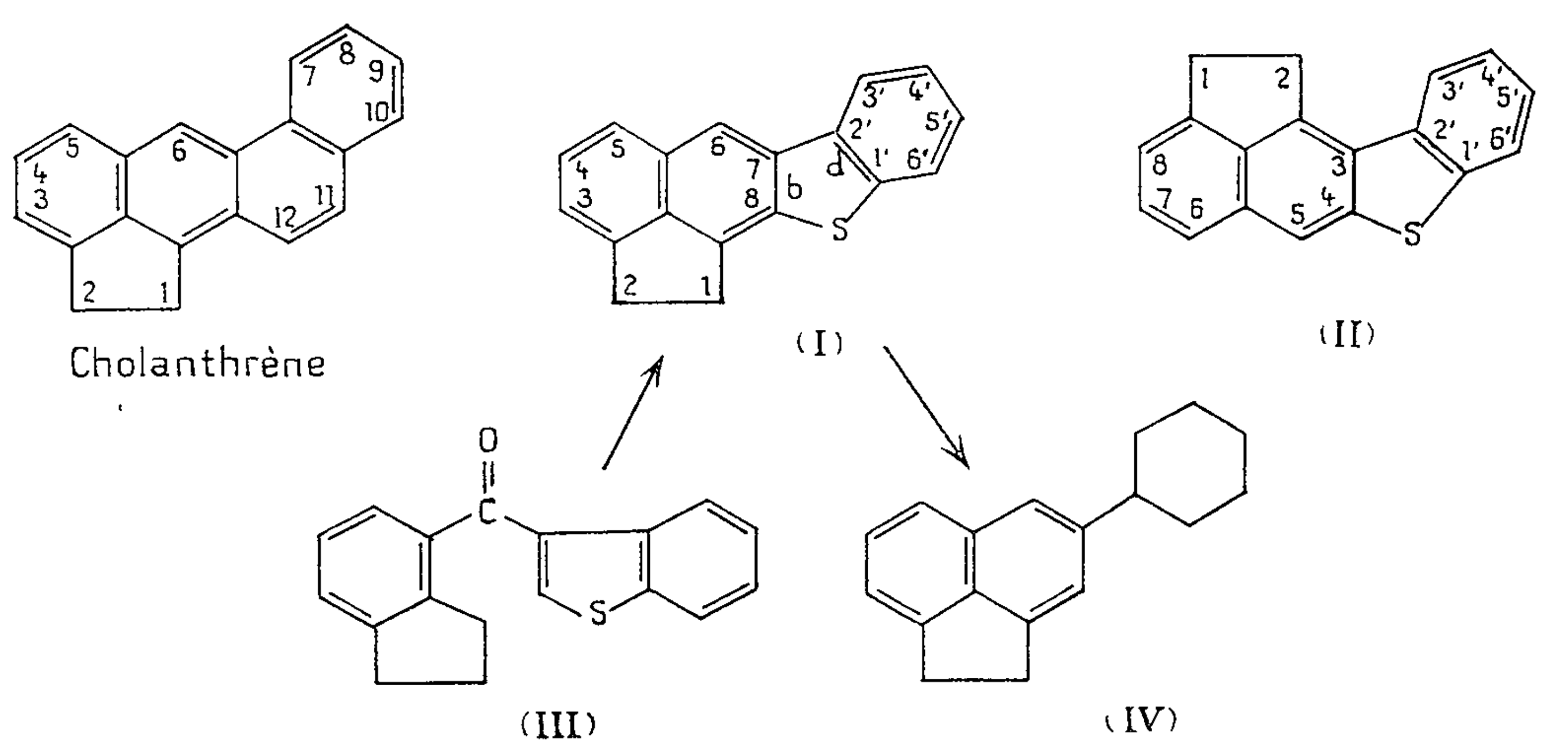
*(Laboratoire des Gaz du C. N. R. S. de la Faculté de Pharmacie de Paris.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un isostère soufré du cholanthrène.* Note (*) de M. **Pierre Faller**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse de l'acénaphténo-(7.8-*b*)-benzo-(*d*)-thiophène. Son isomère, l'acénaphténo-(3.4-*b*)-benzo-(*d*)-thiophène, a été isolé comme produit secondaire de réaction. Les structures ont été établies en utilisant les techniques spectrographiques (ultraviolet, infrarouge) et la réaction d'hydrodésulfuration par le nickel de Raney.

Un certain nombre d'isostères soufrés de dérivés benzanthracéniques et dibenzanthracéniques ont été préparés et étudiés au point de vue activité cancérigène. La synthèse d'un isostère soufré du méthyl-3 cholanthrène, ce dernier demeurant un des cancérigènes chimiques les plus actifs, a fait l'objet d'une Note antérieure (1).

Dans le présent travail, nous décrivons la synthèse de l'acénaphténo-(7.8-*b*)-benzo-(*d*)-thiophène (I) (2), l'isostère soufré du cholanthrène dans lequel l'atome de soufre remplace la double liaison dite mésophénanthrénique; l'importance du rôle joué par cette dernière dans la famille des hydrocarbures cancérigènes a été soulignée par plusieurs auteurs [(3) à (6)].



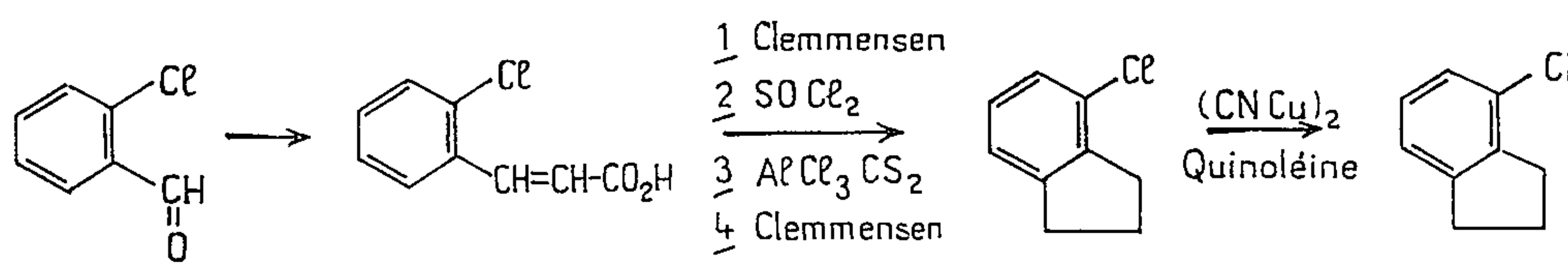

(I) fut obtenu par cyclodéshydratation selon Elbs (7) du benzo-(*b*)-thiénoyl-3'.4 indane (III) : la pyrolyse, effectuée sous atmosphère d'azote à 410° pendant un temps relativement court (7 à 10 mn), suivie de plusieurs recristallisations dans alcool-benzène, nous a fourni le composé hétérocyclique attendu avec un rendement très satisfaisant (48 %).

Dans un premier essai, la cétone (III), obtenue en mélange avec son isomère le benzo-(*b*)-thiénoyl-2'.4 indane, avait été préparée par condensation selon Friedel-Crafts ($AlCl_3$, $CS_2$) du chlorure de l'acide indane-carboxylique-4 avec le benzo-(*b*)-thiophène. La pyrolyse du produit brut de distillation, suivie de purification par le charbon actif et plusieurs recristallisations, nous a permis d'isoler, en très faibles quantités, deux

produits (F 138 et 198°) ayant la structure acénaphténo-(*b*)-benzo-(*d*)-thiophénique.

Dans une deuxième série d'expériences, la cétone (III), obtenue par condensation du cyano-4 indane avec le bromure de benzo-(*b*)-thiényl-3 magnésium, suivie d'hydrolyse, puis soumise en condition pure à la pyrolyse, a fourni le seul composé (I), F 138°. Sa structure a été confirmée par l'obtention de cyclohexyl-4 acénaphtène (IV) (à côté d'autres dérivés plus ou moins hydrogénés) sous l'action du nickel de Raney « neutre ». Nous pouvons en conclure que : 1° la réaction de Friedel-Crafts sur le benzo-(*b*)-thiophène, dans les conditions opératoires utilisées, n'était pas univoque (production d'isomères-2 et -3 substitués), d'où l'obtention de (II), F 198°, à côté de (I); 2° dans la réaction d'hydrodésulfuration de composés soufrés polycycliques par le nickel de Raney, il peut y avoir hydrogénation plus ou moins complète d'un ou de plusieurs noyaux ([8]) et cette hydrogénation peut précéder la désulfuration.

Le cyano-4 indane a été préparé selon le schéma suivant :




Toutes ces réactions ont été décrites dans la bibliographie. Pour la dernière cependant, nous avons été amené à introduire une variante dans la façon d'opérer de Fieser et Hershberg ([9]) : afin d'éviter le travail sous pression en bombe ou en tube scellé, nous avons remplacé la pyridine par la quinoléine et chauffé le mélange à reflux. Le rendement fut très satisfaisant. (L'étude de l'extension de cette méthode à d'autres dérivés chlorés d'hydrocarbures aromatiques est en cours.)

Description des corps obtenus :

*Benzo-(b)-thiénoyl-3'.4 indane* (III), $É_3$ 225-230°, fines aiguilles incolores (alcool), F 64°,5. Dinitro-2.4 phénylhydrazone de (III) : poudre cristalline rouge orangé (alcool), $F_{inst}$ 210° (transformation allotropique à 204°).

*Acénaphténo-(7.8-b)-benzo-(d)-thiophène* (I), fines paillettes nacrées (alcool-benzène), F 137,5-138°. Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone : poudre cristalline brune, $F_{inst}$ 255° (avec décomposition). Complexe avec l'acide picrique : fines aiguilles rouge brun (alcool absolu) peu stable, $F_{inst}$ 142° (avec décomposition).

*Acénaphténo-(3.4-b)-benzo-(d)-thiophène* (II), paillettes jaune paille (acétone-alcool), F 197-198° (avec léger brunissement).

*Cyclohexyl-4 acénaphtène* (IV), paillettes incolores (alcool), F 68°. Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone : aiguilles rouge corail (alcool absolu), $F_{inst}$ 147°.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) P. Faller, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1034.

(2) Nomenclature conforme aux règles de l'I.U.P.A.C., 1957 (*J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5545).

(3) R. Robinson, *Brit. Med. J.*, 1946, p. 945.

(4) A. et B. Pullman, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

(5) W. E. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 148; *Chem. Rev.*, 32, 1943, p. 1.

(6) G. M. Badger, *Brit. J. Cancer*, 2, n° 4, 1948.

(7) *Organic Reactions*, 1, 1942, p. 129.

(8) D. Papa, E. Schwenk et H. Breiger, *J. Org. Chem.*, 14, 1948, p. 366.

(9) L. Fieser et F. B. Hershberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 394.

(*Laboratoire des Hydrocarbures*, 2, *rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'addition des alcoylhalogénogermanes avec des composés carbonylés insaturés.* Note (*) de MM. **Michel Lesbre**, **Jacques Satgé** et **Michel Massol**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition des alcoylhalogénogermanes $R_2(X)Ge—H$ sur la double liaison carbone-carbone des esters, aldéhydes et cétones α-éthyléniques se fait en position 1-2. Les dérivés d'addition sont linéaires. De même les acétates de vinyle, d'allyle et d'isopropényle se condensent quantitativement sur les mêmes hydrures.

La grande réactivité des alcoylhalogénogermanes $R_2(X)Ge—H$ que nous avons déjà signalée dans différents types de réactions [(1), (2)] nous a permis d'introduire de nouveaux groupements fonctionnels dans des molécules organogermaniques.

Les diéthyl et dibutylchlorogermanes s'additionnent à la liaison insaturée carbone-carbone des esters, aldéhydes, cétones α-éthyléniques en position 1-2, les dérivés isolés sont linéaires. Leur structure a été contrôlé par spectroscopie R. M. N. et infrarouge. Les acétates de vinyle, d'allyle et d'isopropényle se condensent quantitativement sur les dialcoylhalogénogermanes sans aucun catalyseur.

L'action ultérieure des organomagnésiens et la réduction de ces dérivés par $LiAlH_4$ permet d'obtenir divers alcools organogermaniques α et β substitués par rapport au germanium.

1. Action des acrylates. — *a. L'acrylate de méthyle* s'additionne sans catalyseur en tube scellé vers 130° au dibutylchlorogermane(Rdt 65%).

$$(C_4H_9)_2(Cl)Ge—H + H_2C=CH—COOCH_3 \rightarrow (C_4H_9)_2(Cl)Ge—CH_2CH_2COOCH_3.$$

(Spectre infrarouge : bande C=O ester à 1740 $cm^{-1}$; le spectre R. M. N. confirme la structure linéaire du dérivé).

Cet ester traité par $LiAlH_4$ en milieu éthéré donne l'alcool correspondant renfermant une liaison Ge—H :

$$(C_4H_9)_2—\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Ge}}—CH_2CH_2CH_2OH.$$

(Spectre infrarouge : Ge—H : 2 005 $cm^{-1}$; bande OH intense vers 3 300 $cm^{-1}$).

L'addition des méthyldichlorosilanes à l'acrylate de méthyle en présence de catalyseur platiné se fait également en position 1-2. Mais le produit obtenu est ramifié (3).

*b. L'acrylate d'éthyle* a été confronté dans les mêmes conditions expérimentales au diéthylchlorogermane. Le dérivé d'addition 1-2 est isolé avec un rendement de 70 %.

$$(C_2H_5)_2(Cl)Ge—H + H_2C=CH—COOC_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_2(Cl)Ge—CH_2CH_2COOC_2H_5.$$

| | Formules brutes. | É (°C/mm Hg). | $n_D^{20}$. | $d_4^{20}$. | Analyses. C %. Calc. | C %. Tr. | H %. Calc. | H %. Tr. | Cl %. Calc. | Cl %. Tr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(C_4H_9)_2(Cl)Ge-CH_2CH_2COOCH_3$ | $C_{12}H_{25}GeO_2Cl$ | $164/_{12}$ | 1,474 | 1,1454 | 46,58 | 47,28 | 8,14 | 8,08 | 11,46 | 12,50 |
| $(C_4H_9)_2-Ge(H)-CH_2CH_2CH_2OH$ | $C_{11}H_{26}GeO$ | $143/_{12}$ | 1,4701 | 1,0229 | 53,50 | 53,60 | 10,61 | 10,79 | – | – |
| $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2CH_2COOC_2H_5$ | $C_9H_{19}GeO_2Cl$ | $145/_{20}$ | 1,4697 | 1,2178 | 40,44 | 40,52 | 7,16 | 7,15 | 13,26 | 13,75 |
| $(C_2H_5)_3-Ge-CH_2CH_2-C(OH)(C_2H_5)_2$ | $C_{13}H_{30}GeO$ | $94/_{0,3}$ | 1,4723 | 1,0331 | 56,78 | 56,89 | 10,99 | 11,01 | – | – |
| $(C_4H_9)_2(Cl)Ge-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3$ | $C_{13}H_{27}GeO_2Cl$ | $173/_{18}$ | 1,4709 | 1,1323 | 48,27 | 48,36 | 8,41 | 8,40 | 10,96 | 10,89 |
| $(C_4H_9)_2-Ge(H)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$ | $C_{12}H_{28}GeO$ | $151/_{14}$ | 1,4674 | 1,0221 | 55,23 | 55,05 | 10,81 | 10,67 | – | – |
| $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2CH_2-O-COCH_3$ | $C_8H_{17}GeO_2Cl$ | $132/_{15}$ | 1,4675 | 1,2437 | 37,93 | 38,00 | 6,76 | 6,73 | 13,99 | 14,51 |
| $(C_2H_5)_3-Ge-CH_2CH_2OH$ | $C_8H_{20}GeO$ | $113/_{16}$ | 1,4676 | 1,0934 | 46,90 | 46,94 | 9,84 | 9,71 | – | – |
| $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2-CH(CH_3)-O-COCH_3$ | $C_9H_{19}GeO_2Cl$ | $130/_{18}$ | 1,4658 | 1,2101 | 40,44 | 40,51 | 7,16 | 7,13 | 13,26 | 13,24 |
| $(C_4H_9)_2(Cl)Ge-(CH_2)_3-O-COCH_3$ | $C_{13}H_{27}GeO_2Cl$ | $186/_{18}$ | 1,4688 | 1,1256 | 48,27 | 48,16 | 8,415 | 8,30 | 10,96 | 10,95 |
| $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2CH_2COCH_3$ | $C_8H_{17}GeOCl$ | $137/_{18}$ | 1,4816 | 1,2303 | 40,49 | 40,58 | 7,22 | 7,20 | 14,94 | 14,86 |
| $(C_2H_5)_3-Ge-CH_2CH_2COCH_3$ | $C_{10}H_{22}GeO$ | $118/_{17}$ | 1,4602 | 1,0652 | 52,02 | 51,12 | 9,60 | 9,56 | – | – |
| $(C_4H_9)_2(Cl)Ge-(CH_2)_2-CH(OC_2H_5)_2$ | $C_{15}H_{33}GeO_2Cl$ | $180/_{14}$ | 1,4640 | 1,0720 | 50,96 | 51,06 | 9,41 | 9,53 | 10,03 | 10,05 |
| $(C_4H_9)_2(Cl)Ge-CH_2-CH(CH_3)-CHO$ | $C_{12}H_{25}GeOCl$ | $151/_{13}$ | 1,4809 | 1,1440 | 49,12 | 48,62 | 8,58 | 8,36 | 12,08 | 12,90 |

L'action du bromure d'éthylmagnésium en milieu éthéré sur cet ester, conduit après hydrolyse à l'alcool tertiaire correspondant : le triéthylgermylpropyl diéthylcarbinol.

$$(C_2H_5)_2(Cl)\,Ge-CH_2CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5MgBr} (C_2H_5)_3-Ge-CH_2CH_2-C(OH)(C_2H_5)_2.$$

c. *Le méthacrylate de méthyle* donne toujours dans les mêmes conditions expérimentales une addition 1-2 (Rdt 65 %).

$$(C_4H_9)_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{Ge}-H + H_2C{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-COOCH_3 \rightarrow (C_4H_9)_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{Ge}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOCH_3.$$

La réduction par $LiAlH_4$ de cet ester conduit à l'alcool correspondant renfermant une liaison Ge—H :

$$(C_4H_9)_2-\underset{\underset{H}{|}}{Ge}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2OH.$$

(Spectre infrarouge : Ge—H : 2 005 $cm^{-1}$; bande OH très intense vers 3 300 $cm^{-1}$).

2. Action des acétates de vinyle, allyle et isopropényle. — a. *L'acétate de vinyle* réagit très vivement dès la température ordinaire sur le diéthylchlorogermane. La réaction est fortement exothermique (Rdt quantitatif).

$$(C_2H_5)_2(Cl)\,Ge-H + H_2C{=}CH-O-COCH_3$$
$$\rightarrow (C_2H_5)_2(Cl)\,Ge-CH_2CH_2-O-COCH_3.$$

Cet ester traité par un excès de bromure d'éthylmagnésium conduit après hydrolyse au triéthylgermyl-2 éthanol-1 :

$$(C_2H_5)_2(Cl)\,Ge-CH_2CH_2-O-COCH_3$$
$$\xrightarrow{C_2H_5MgBr} (C_2H_5)_3-Ge-CH_2CH_2OH + (C_2H_5)_2(CH_3)\,C-OH.$$

b. *L'acétate d'isopropényle* réagit quantitativement avec le diéthylchlorogermane. La réaction est exothermique, la température du milieu s'élève à 45°.

$$(C_2H_5)_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{Ge}-H + H_2C{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow (C_2H_5)_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{Ge}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3.$$

(Spectre infrarouge : bande C=O à 1740 $cm^{-1}$).

c. *L'acétate d'allyle* confronté au dibutylchlorogermane conduit après 10 h de reflux du mélange à l'acétate de dibutylchlorogermyl-3 propyle avec un rendement de 80 %.

$$(C_4H_9)_2(Cl)\,Ge-H + H_2C{=}CH-CH_2-O-COCH_3$$
$$\rightarrow (C_4H_9)_2(Cl)\,Ge-CH_2CH_2CH_2-O-COCH_3.$$

(Spectre infrarouge : bande C=O ester à 1745 $cm^{-1}$).

3. ACTION DE LA VINYLMÉTHYLCÉTONE. — La vinylméthylcétone s'additionne au diéthylchlorogermane, en position 1-2. Après 4 h de reflux la diéthylchlorogermyléthyl méthylcétone est isolée avec un rendement de 70 %.

$$(C_2H_5)_2(Cl)Ge-H + H_2C=CH-COCH_3 \rightarrow (C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2CH_2-COCH_3.$$

(Spectre infrarouge; bande C=O à 1710 cm$^{-1}$).

D. N. P. H. : $C_{14}H_{21}GeO_4N_4Cl$, F 82°; Analyse : N %, calculé, 13, 42; trouvé 13, 97.

Il apparaît ici une nette différence de réactivité entre le diéthylchlorogermane et le triéthylgermane car ce dernier, dans les mêmes conditions expérimentales, s'additionne difficilement à la double liaison éthylénique de la vinylméthylcétone.

$$(C_2H_5)_3-Ge-H + H_2C=CH-COCH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3-Ge-CH_2CH_2-COCH_3$$
$$\text{(Rdt 30 \%)}$$

(Spectre infrarouge : bande C=O à 1720 cm$^{-1}$).

D. N. P. H. : $C_{16}H_{26}GeO_4N_4$, F 71°; Analyse : N %, calculé, 13, 63; trouvé 13, 68.

Nous n'avons pas observé l'addition en position 1-4 du triéthylsilane à la vinylméthylcétone signalée par Petrov et Sadikh-Zadé (4).

4. ACTION DE LA MÉTHACROLÉINE ET DE LA DIÉTHYLACÉTAL ACROLÉINE. — En tube scellé à 140° pendant 20 h, la méthacroléine s'additionne au dibutylchlorogermane en présence d'acide chloroplatinique et d'un inhibiteur de polymérisation (hydroquinone); l'addition se fait toujours en position 1-2.

$$(C_4H_9)_2-\underset{\displaystyle Cl}{Ge}-H + H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{C}-CHO \rightarrow (C_4H_9)_2-\underset{\displaystyle Cl}{Ge}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CHO$$
$$\text{(Rdt 40 \%)}.$$

(Spectre infrarouge : forte bande C=O à 1720 cm$^{-1}$).

D. N. P. H. : $C_{18}H_{29}GeO_4N_4Cl$, F 114°; Analyse : N %, calculé, 11,83; trouvé, 11,71.

Si l'acroléine ne nous a pas donné de résultats satisfaisants, la diéthylacétal acroléine, sans catalyseur s'additionne au dibutylchlorogermane avec un rendement de 70 %.

$$(C_4H_9)_2(Cl)Ge-H + H_2C=CH-CH(OC_2H_5)_2$$
$$\rightarrow (C_4H_9)_2(Cl)Ge-CH_2CH_2-CH(OC_2H_5)_2.$$

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) M. LESBRE, J. SATGÉ et M. MASSOL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1548.

(2) M. LESBRE, J. SATGÉ et M. MASSOL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2665.

(3) L. GOODMAN, R. M. SILVERSTEIN et J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4493.

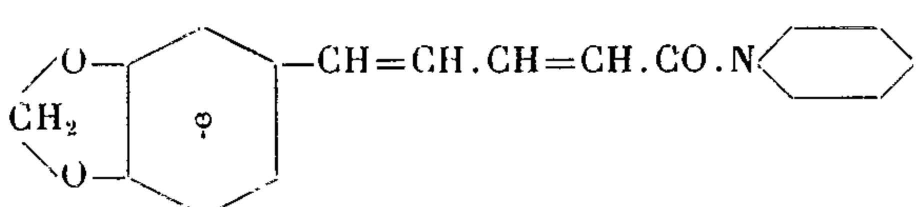
(4) A. D. PETROV, S. I. SADIKH-ZADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1932.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de la pipérine.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Claude Feugeas**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse de la pipérine est réalisée à partir du pyrocatéchol. Elle utilise comme intermédiaire le magnésien du bromo-4 méthylènedioxy-1.2 benzène.

La pipérine est le principal alcaloïde extrait du poivre noir (*Piper nigrum*). Sa structure, établie par L. Rugheimer [1], est celle de l'amide pipéridinique du (méthylène-dioxy-3'.4' phényl)-5pentadiène-2.4-oïque ou « acide pipérique ». Il fut montré ultérieurement qu'il s'agissait d'une configuration *trans-trans*, les configurations *cis-trans*, *cis-cis*, *trans-cis* correspondant respectivement aux acides isopipérique, chavicique, et isochavicique :



Pipérine.

La synthèse décrite dans cette Note comporte les étapes suivantes :

1. Préparation du méthylènedioxy-1.2 benzène (I) à partir du pyrocatéchol.

2. Sa transformation en bromo-4 méthylènedioxy-1.2 benzène (II).

3. Formation de l'organomagnésien du bromo-4 méthylènedioxy-1.2 benzène (III). Cette réaction décrite pour la première fois, n'a lieu avec de bons rendements que dans le T. H. F. Dans l'éther, elle diminue rapidement d'intensité et s'arrête malgré le chauffage.

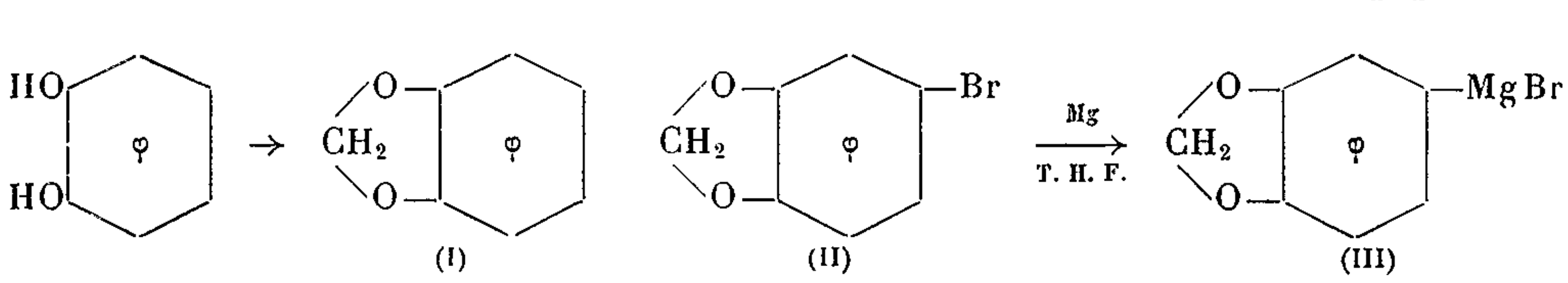
4. Condensation du magnésien précédent sur le N-phénylméthyl-amino-1 propène-1 al-3. La réaction, vinylogue de celle de Bouveault sur les N-méthylformanilides, conduit au (méthylènedioxy-3', 4' phényl)-3 propène-2 al-1 ou pipéronylacroléine (IV).

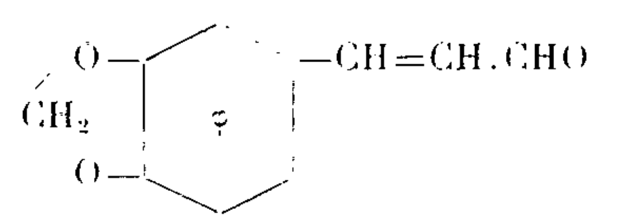
5. Réaction de Doebner fournissant l'acide pipéronylidènemalonique (V).

6. Décarboxylation stéréospécifique de l'acide pipéronylidènemalonique en acide pipérique (VI).

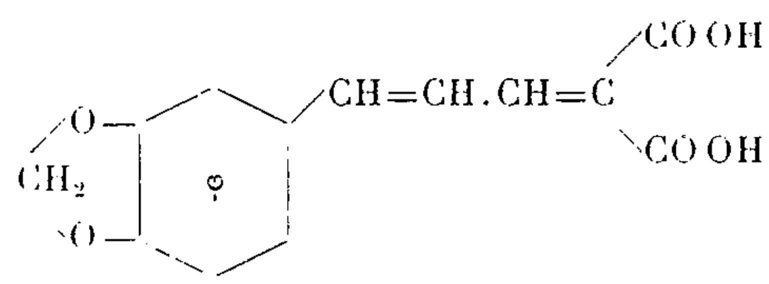
7. Préparation du chlorure de l'acide pipérique (VII).

8. Condensation du chlorure de l'acide pipérique sur la pipéridine.

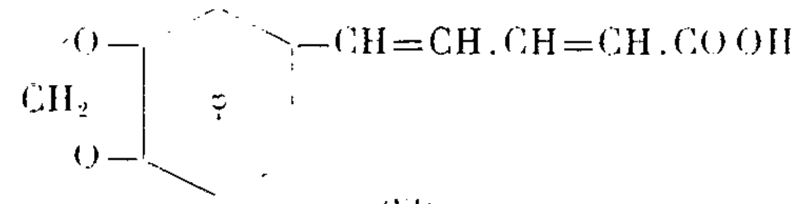




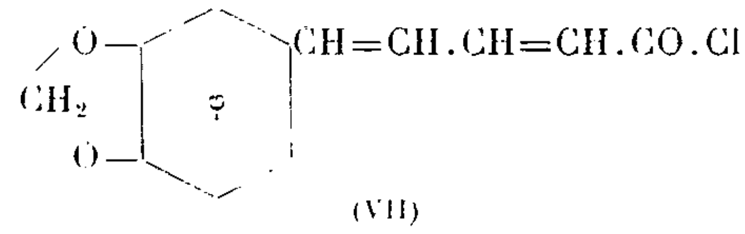
(IV)



(V)



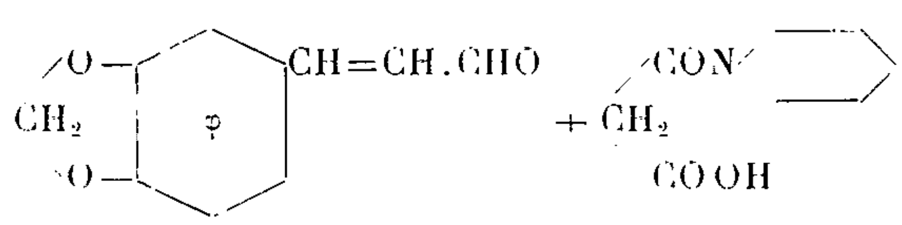
(VI)



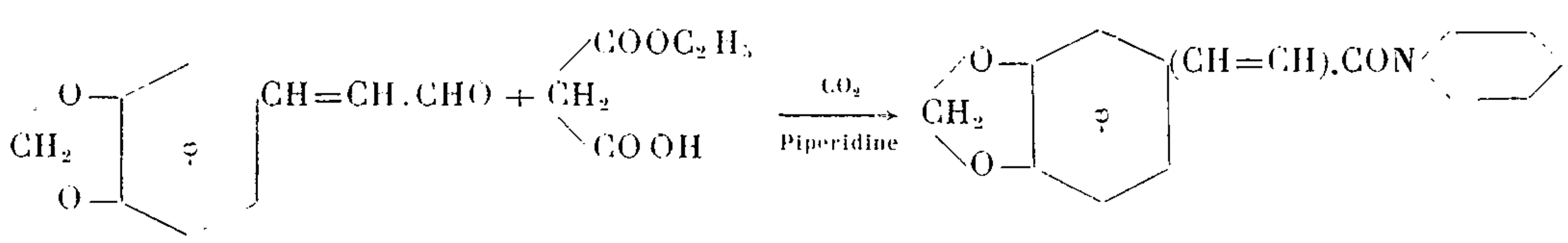
(VII)

Des essais de synthèse directe à partir de la pipéronylacroléine n'ont pas été satisfaisants, en particulier :

— la condensation de la pipéronylacroléine sur le monoamide pipéridinique de l'acide malonique



— la condensation sur le monoester éthylique malonique suivie d'un échange fonctionnel avec la pipéridine :



1. Le méthylènedioxy-1.2 benzène est préparé par chauffage du pyrocatéchol ([2]) avec du dibromométhane dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Constantes : $É_{17}$ 67°; $n_D^{21}$ 1,5390; spectrographie infrarouge (film) : $\nu_{\text{méthylènedioxy}}$ : 1470, 1400, 1360, 1240, 1130, 1040, 940 et 720 cm$^{-1}$. Rdt 16 %.

2. La bromuration du méthylènedioxy-1.2 benzène est effectuée directement par le brome en milieu acétique et fournit le bromo-4 méthylènedioxy-1.2 benzène. Constantes : $É_{17}$ 114°; $n_D^{21}$ 1,5821; spectrographie infrarouge : $\nu_{\text{méthylènedioxy}}$. Rdt 89 %.

3. La réaction de Grignard à partir du bromo-4 méthylènedioxy-1.2 benzène se fait facilement dans le T. H. F., après attaque du magnésium par quelques gouttes de dibromoéthane. Le test de Gilman est positif (vert intense).

4. La condensation sur le N-phénylméthylamino-1 propène-1 al-3 s'effectue à une température de —20°, par addition de la solution organomagnésienne. Après hydrolyse alcaline et lavages acides, on isole par distillations sous azote, la pipéronylacroléine. Constantes : $É_{0,05}$ 148°; F (éther

de pétrole) 87° [3]; spectrographie ultraviolette (éthanol) : $\lambda_1$ : 300 mμ; $\lambda_2$ : 340 mμ ; spectrographie infrarouge (KBr) : $\nu$ : 1683 $cm^{-1}$; épaulement : 1700 $cm^{-1}$; $\nu_{\text{méthylènedioxy}}$. Rdt 52 %. Le N-phénylméthylamino-1 propène-1 al-3 est préparé par addition de méthylaniline à l'aldéhyde propargylique. Constantes : $É_1$ 165°; F 48°. Rdt 78 %.

5. L'acide pipéronylidènemalonique est obtenu par condensation de la pipéronylacroléine sur l'acide malonique dans la pyridine, et précipité par l'acide chlorhydrique dilué. Constantes : F (éthanol) 248°; spectrographie infrarouge (KBr) : $\nu_{\text{méthylènedioxy}}$ : 1700, 1670, 1570 et 1580 $cm^{-1}$; spectrographie ultraviolette (éthanol) : $\lambda$ : 375 mμ. Rdt 91 %.

6. La décarboxylation est réalisée par chauffage dans l'anhydride acétique. L'acide pipérique est purifié par passage au sel d'ammonium et reprécipitation. Constantes : F (éthanol) 218° [4]. Spectrographie ultraviolette (éthanol) : $\lambda$ : 340 mμ; spectrographie infrarouge (KBr) : $\nu_{\text{méthylènedioxy}}$; $\nu_{CH=CH}$ : 1625 $cm^{-1}$; $\nu_{CO}$ : 1680 $cm^{-1}$. Rdt 61 %.

7. Le chlorure de l'acide pipérique est formé par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide, à froid, sans solvant. F (benzène) 180°.

8. Le chlorure de l'acide pipérique, en solution dans le benzène anhydre est laissé en contact pendant 48 h avec le double de pipéridine, à la température ambiante. Le précipité de chlorhydrate de pipéridine est filtré; le solvant est chassé et la pipérine est recristallisée dans l'alcool, puis dans l'éther. Constantes : F (éther) 129° [1]; spectrographie ultraviolette (éthanol) : $\lambda = 344$ mμ; spectrographie infrarouge (KBr) : $\nu_{CO}$ : 1640 $cm^{-1}$; $\nu_{\varphi}$ : 1615 $cm^{-1}$; $\nu_{CH=CH}$ : 1590 $cm^{-1}$. Rdt 64 %. Le bromhydrate de pipérine (F 170°) [5] est obtenu quantitativement par addition de benzène saturé de BrH à une solution benzénique de pipérine.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) L. RUGHEIMER, *Ber.*, 15, 1882, p. 1390.

(2) Détails expérimentaux et analyses seront publiées ailleurs.

(3) RADULESCU et IONESCU, *Buletinul Societati di Slinte din Cluj*, 2, p. 177; BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*, 4e éd., Springer-Verlag, Berlin, E II, 19, 1952, p. 156.

(4) R. FITTIG et W. H. MIELCH, *Ann. Chem.*, 152, 1869, p. 25.

(5) P. PFEIFFER, *Ann. Chem.*, 383, 1911, p. 153.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
*1, rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action chlorurante du tétrachlorure de titane, sur les hémi-acétals.* Note (*) de M. **Pierre Mastagli** et Mlle **Christiane Hirigoyen**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs préconisent l'emploi du $TiCl_4$ dans la préparation des chloroéthers du chloral.

Les chloroéthers du type RCHCl—O—R sont habituellement préparés par passage de l'acide chlorhydrique gazeux dans un mélange équimoléculaire d'aldéhyde et d'alcool. Ces chloroéthers sont connus pour être très instables. Cependant Mac Elvain et Curry ([1]), signalent l'existence d'un chloroéther éthylique du chloral qui serait, lui très stable. Ils l'obtiennent avec de bons rendements par traitement d'un alcoolate de chloral par $SOCl_2$ en présence de pyridine.

$$CCl_3{-}CHO + ROH \rightarrow CCl_3{-}CH{<}^{OH}_{OR} \xrightarrow{SOCl_2} CCl_3{-}CH{<}^{Cl}_{OR}$$

Au lieu de nous servir de chlorure de thionyle, nous préconisons dans cette étude l'emploi du tétrachlorure de titane. Ce dernier bien qu'incapable de transformer les alcools ordinaires en chlorures correspondants peut ici dans ce cas remplacer l'hydroxyle par un halogène.

Nous avons étendu cette étude aux chloroéthers du chloral et des alcools éthylique, butylique, amylique et heptylique.

Nous les obtenons avec des rendements satisfaisants.

| Alcool employé. | Constante des chloroéthers. | | Rdt (%). |
|---|---|---|---|
| Éthylique | $É_{12}$ 78° | $n_D^{20}$ 1,4755 | 70 |
| Butylique | $É_{10}$ 100 | 1,4710 | 62 |
| Amylique | $É_{10}$ 112 | 1,4710 | 63 |
| Heptylique | $É_{12}$ 145,6 | 1,4708 | 64 |

*Mode opératoire.* — Dans un tricol, muni d'un agitateur et refroidi, on place deux moles d'alcool. Une mole de $TiCl_4$ est versée goutte à goutte de façon à ce que le milieu ne s'échauffe pas trop. Quand le dégagement de HCl attendu est terminé on ajoute une mole de chloral hydrate, puis une demi-mole de $TiCl_4$. On laisse reposer une nuit.

Le liquide visqueux est hydrolysé par de l'eau *glacée* (ce dernier détail est important), neutralisé par $CO_3Na_2$, lavé à l'eau, séché sur $SO_4Na_2$, puis distillé.

La grande mobilité de l'halogène des chloroéthers devait permettre de passer facilement à l'acétal

$$CCl_3{-}CH{<}^{Cl}_{OR} + ROH \rightarrow CCl_3{-}CH{<}^{OR}_{OR}$$

La méthode classique pour préparer par action de l'alcool sodé ne permet pas l'obtention, ou seulement avec de très faibles rendements, d'acétals de cette série. Le diacétal éthylique du chloral est obtenu par des auteurs italiens ([2]) après chauffage en tube scellé en présence d'alcool.

Par contre, l'acide paratoluène sulfonique catalyse favorablement la réaction et nous a permis de préparer des diéthyl, dibutyl diamyl, et diheptychloroacétals.

| Acétals. | Rdt (%). | Constantes des acétals. | |
|---|---|---|---|
| Diéthylchloroacétal | 64 | É 195° | $n_D^{20}$ 1,4606 |
| Dibutyl | 83 | $É_{15}$ 136 | 1,4505 |
| Diamyl | 87 | $É_{12}$ 160 | 1,455 |
| Diheptyl | 90 | $É_3$ 159 | 1,458 |

*Mode opératoire.* — Pour obtenir l'acétal du chloral nous avons simplement chauffé à reflux des chloroéthers avec un excès d'alcool en présence de petites quantités d'acide paratoluène sulfonique, pendant 15h.

Cette préparation des chloroéthers du chloral permet d'utiliser directement de l'hydrate de chloral et nous semble intéressante par sa simplicité. De plus, elle nous a permis de mettre en évidence le pouvoir chlorurant de $TiCl_4$, pouvoir qui s'ajoute à celui de catalyseur de la réaction.

La facile obtention, avec de bons rendements des acétals, semble être à retenir.

Nous poursuivons l'étude de ces produits.

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) Mac Elvain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3784.

([2]) Magnani, *Gazz. Chim. Ital.*, 16, 1886, p. 332.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'Institut Catholique, 12, rue Cassette, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'activité sélective des inducteurs de photooxydation. Son application à l'isolement de photooxydes sensibles à la lumière.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Basselier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La photooxydation des fulvènes tétraphénylé I *a* et pentaphénylé I *b*, conduite en présence de sensibilisateurs tels que l'éosine, le rubrène, l'hétérocoerdianthrone, permet d'isoler effectivement les endoperoxydes II *a* et II *b*. Ces derniers sont susceptibles d'une deuxième photoréaction, non photosensibilisée, qui les isomérise en les bis-époxydes III *a* et III *b*.

Il est admis, plus ou moins explicitement, que l'action des inducteurs de photooxydation a un caractère sélectif, puisque les réactions parasites ne paraissent pas favorisées avec la même intensité.

L'occasion s'est présentée de préciser expérimentalement cette notion de sélectivité par la mise en concurrence de deux réactions bien définies : l'une, l'addition de l'oxygène, étant essentiellement photochimique; l'autre, l'isomérisation du photooxyde en un bis-époxyde, se produisant déjà à l'obscurité mais étant fortement accélérée par la lumière.

Cette étude a porté sur les fulvènes substitués par quatre ou cinq phényles, I*a* et I*b*, dont les comportements se prêtaient à cette démonstration. On y a joint, accessoirement, le cas du tétraphénylcyclopentadiène, IV.

*a. Effets de l'action inductrice.* — Lors de nos travaux antérieurs, l'irradiation, en présence d'oxygène, de solutions diluées de tétraphénylfulvène, I*a*, a toujours conduit, quelles que soient la source lumineuse et les conditions opératoires, au bis-époxyde III *a* [1], sans qu'ait pu être caractérisée la présence, même accessoire, d'un peroxyde.

Or, le produit primaire d'une photooxydation typique, comme celle-ci, a toujours été un endoperoxyde. Il était donc à supposer que, dans le cas présent, ce peroxyde était exceptionnellement peu stable et qu'il subissait, lors de la réaction, une isomérisation, ou bien photochimique, ou bien thermique. Celle-ci avait déjà été signalée [[1], [2]] pour un photooxyde apparenté, le photooxyde V du tétraphénylcyclopentadiène IV, raison pour laquelle l'étude en est reprise ici à titre comparatif.

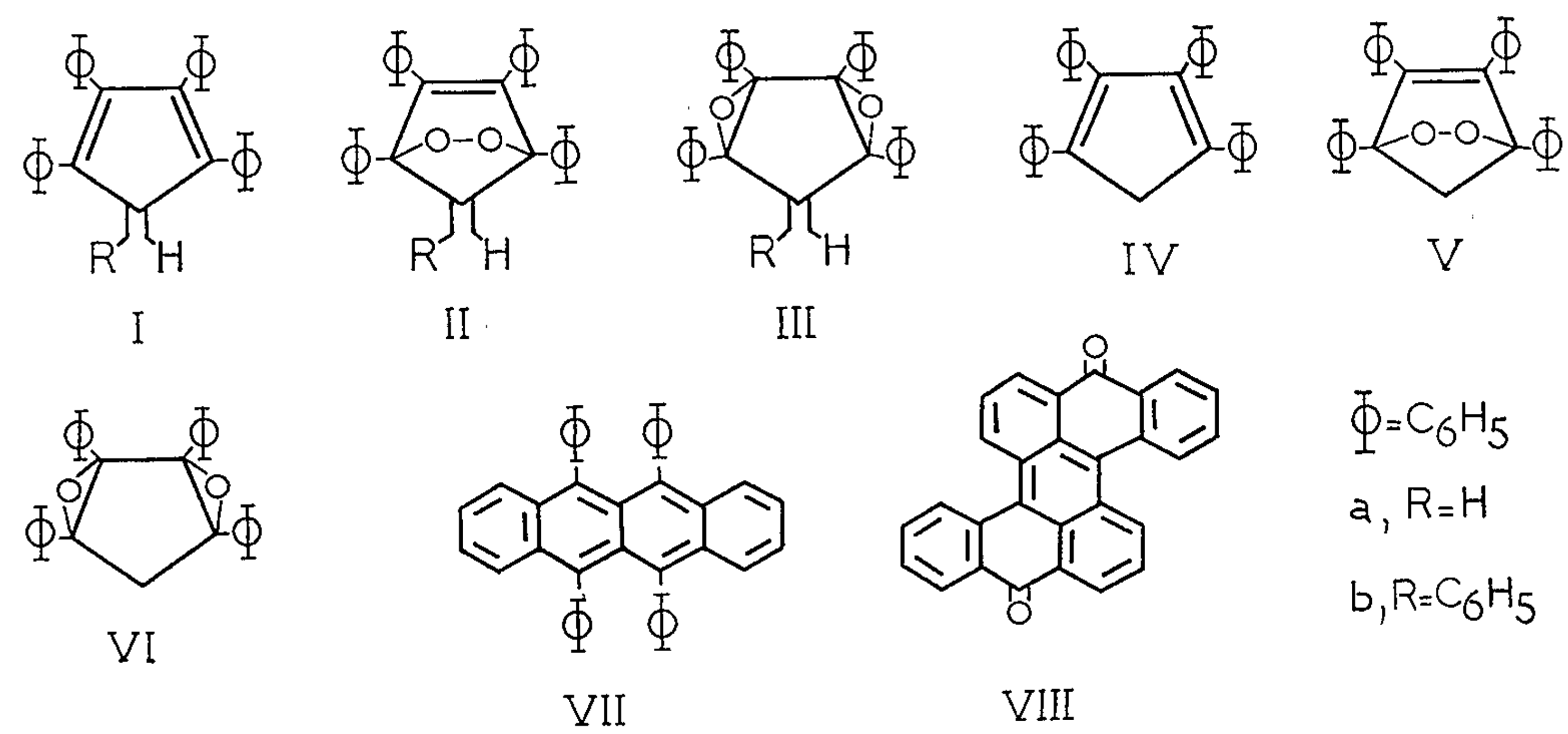
D'après nos données actuelles, il faut retenir la première hypothèse, celle d'une photoisomérisation, suivant laquelle le bis-époxyde, III *a*, résulterait de deux réactions successives de natures photochimiques l'une et l'autre : oxydation du fulvène en photooxyde vrai, puis isomérisation de celui-ci. En effet, il nous a été possible d'arrêter ce processus photochimique au premier stade, en accélérant sélectivement la première des deux réactions.

L'accélération de la réaction a été obtenue en ajoutant à la solution à irradier des sensibilisateurs tels que l'éosine, le bleu de méthylène, le rubrène VII ou encore l'hétérocoerdianthrone, VIII, qui s'est révélée particulièrement active.

Des résultats fort nets se sont dégagés avec les fulvènes I *a* et I *b* et

avec le tétraphénylcyclopentadiène IV, dont le photooxyde, V, était connu ([2]), mais n'avait pas encore été préparé par photooxydation sensibilisée.

Tout d'abord, la réaction de photooxydation est seule accélérée, avec l'importante conséquence immédiate, de permettre d'isoler les photooxydes II *a* ($F_{déc}$ 160°), II *b* ($F_{déc}$ 160°) et V avec un rendement de 85 % environ, à côté de moins de 5 % des bis-époxydes III *a* ([1]), III *b* ($F_{inst}$ 250°) et VI [([1]), ([2])].




*b. Photoisomérisation des photooxydes.* — Soumis pour leur propre compte à la même irradiation les photooxydes II *a*, II *b* et V s'isomérisent en moins d'une demi-heure, transformation qui demande plusieurs dizaines d'heures à l'obscurité.

C'est donc bien là une deuxième photoréaction, mais, différence essentielle avec la première, elle n'est pas photosensibilisée ce qui établit nettement la sélectivité de l'action des inducteurs photochimiques.

Enfin, nous avons vérifié que l'obtention directe d'un bis-époxyde résulte bien, en l'absence de sensibilisateur, d'une photoisomérisation du photooxyde : on obtient uniquement le bis-époxyde III *a* par une irradiation non sensibilisée du fulvène I *a* conduite à — 50°, c'est-à-dire dans des conditions où l'isomérisation thermique doit être fortement ralentie.

*c. Rôle de l'inducteur.* — Le rubrène et, plus encore, l'hétérocoerdianthrone sont des corps éminemment photooxydables, qui disparaissent en quelques instants, un petit nombre de secondes pour le premier et une fraction de seconde pour le deuxième, quand ils sont irradiés dans nos conditions expérimentales. Pourtant, ils subsistent en grande partie durant toute la photooxydation des fulvènes, soit environ 4 mn.

Cette remarquable inhibition n'est due ni à une catalyse négative exercée par les photooxydes de fulvènes, ni à une régénération continue du sensibilisateur à partir de son photooxyde par transfert de son oxygène au fulvène. D'une part, en effet, l'addition de photooxyde de fulvène ne ralentit pas la photooxydation du rubrène. D'autre part, le photooxyde de rubrène ne sensibilise pas la photooxydation du fulvène.

L'ensemble de ces constatations est en accord avec les mécanismes actuellement admis pour la photooxydation sensibilisée : le sensibilisateur, toujours facilement excité à l'état triplet, pourrait céder son énergie au corps à photooxyder, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un complexe activé avec l'oxygène. Nos données, si elles excluent l'intermédiaire d'un photooxyde normal, n'excluent cependant pas l'intermédiaire d'un complexe activé avec l'oxygène. Ceci, bien qu'un tel complexe, qui serait aussi un intermédiaire dans la formation du photooxyde d'un sensibilisateur photooxydable, ait probablement une durée de vie très courte dans le cas de l'hétérocoerdianthrone, par exemple.

Par ailleurs, quel que soit le mécanisme transmetteur de l'induction à partir de l'état triplet du sensibilisateur, on conçoit que la photoisomérisation du photooxyde, réaction qui selon toute vraisemblance exige un passage à l'état singulet, échappe à la photosensibilisation.

*d. Influence de la concentration en inducteur.* — Il faut enfin remarquer que l'accélération de la photooxydation ne devient notable qu'à partir d'une certaine concentration du photosensibilisateur et dans le cas des fulvènes il n'est pas possible d'obtenir directement le photooxyde avec des quantités trop faibles du sensibilisateur.

Il semblerait donc y avoir un seuil de concentration en dessous duquel l'action de l'inducteur serait négligeable. C'est ainsi que, par irradiation au moyen d'une lampe à vapeur de mercure S. P. 500 Philips, la photooxydation sensibilisée à l'éosine d'une solution de tétraphénylfulvène I *a* dans le mélange éther éthylique-éthanol (2 : 1), à raison de 1 mole d'éosine pour $10^6$ mole de fulvène demande 45 mn. C'est-à-dire un temps moitié de celui qui est nécessaire dans les mêmes conditions en l'absence de sensibilisateur, et le produit qu'on isole dans les deux cas est le bis-époxyde III *a*. Ceci explique nos précédents échecs dans la tentative de préparation du photooxyde II *a* (1). Nous n'avions pas oublié de recourir aux inducteurs mais faute de connaître alors l'existence d'un seuil, nous les avions utilisés en concentrations manifestement insuffisantes. En effet, avec une concentration cent fois plus grande d'éosine, le temps d'irradiation est divisé par trente environ — il devient de l'ordre de 3 mn — et l'on isole le photooxyde II *a*. Enfin, si l'on augmente encore la quantité d'éosine, on ne note plus de variation appréciable des temps de réaction.

L'étude de la constitution et des propriétés des photooxydes II *a* et II *b* fera l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) *a*. CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2209; *b*. J.-J. BASSELIER, *Ibid.*, 248, 1959, p. 700; *c*. CH. DUFRAISSE, G. RIO et J.-J. BASSELIER, *Ibid.*, 246, 1958, p. 1640.

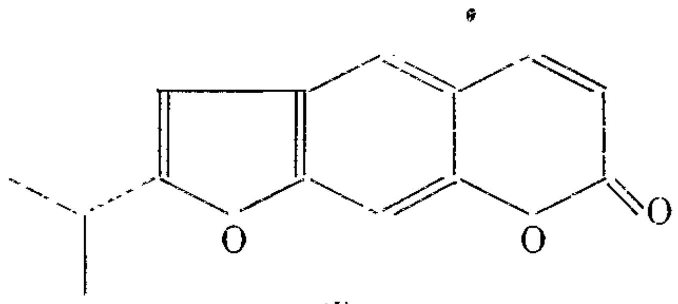
(2) J. AUBRY, *Thèse*, Paris, 1957.

(*École Supérieure de Physique et Chimie, Laboratoire de chimie organique, Paris.*)

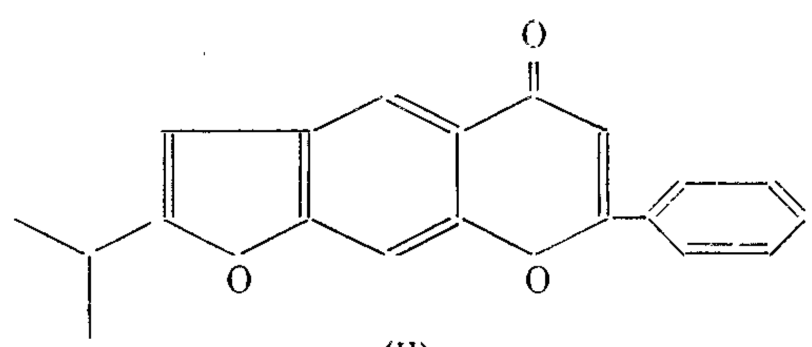
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse partielle de furanno-flavones d'un type nouveau.* Note (*) de MM. **Sidney Alford** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les furanno-flavones du type (I) et leurs dérivés sont difficilement accessibles par synthèse totale; par contre, il est possible de les obtenir d'une façon relativement aisée en partant de l'euparine retirée des racines d'Eupatoire (*Eupatorium cannabinum*).

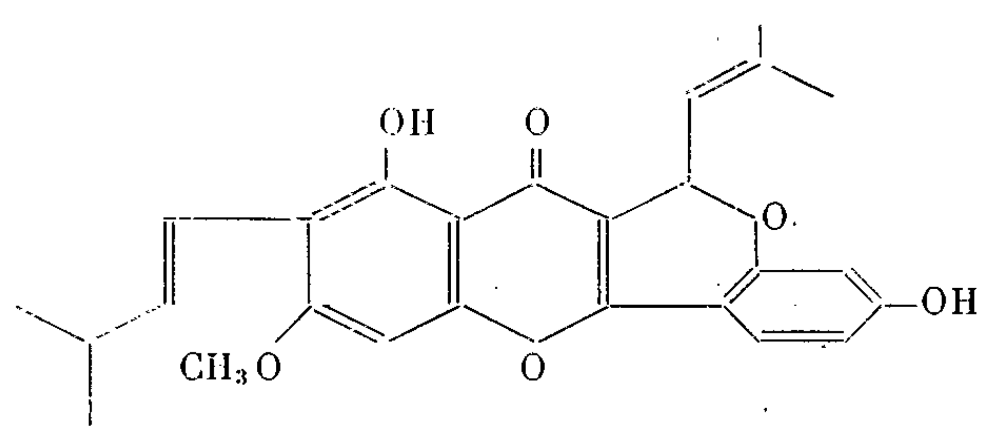
Si nous connaissons dès maintenant un certain nombre de furanno-coumarines du type (I), aucune flavone dérivée de l'isopropyl-2 dihydro-2.3-benzo-4.5 furanne n'a été jusqu'ici décrite, à notre connaissance, dans la littérature.



(I)



(II)

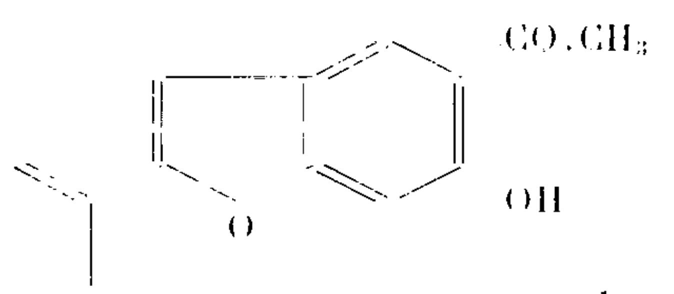


(III)

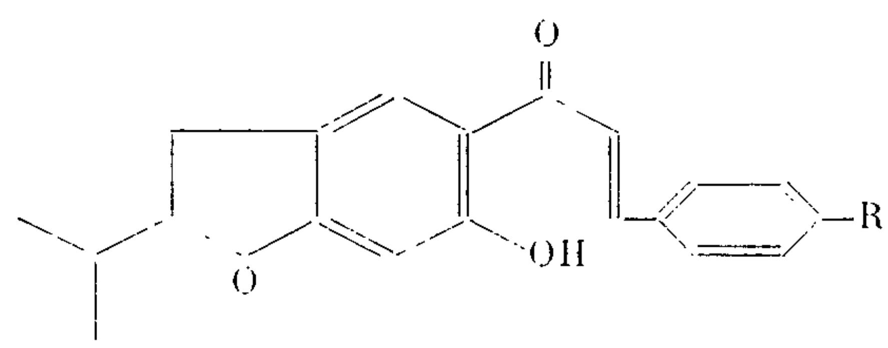
Pour des raisons biogénétiques, nous pouvons cependant admettre que certaines plantes doivent être en mesure d'élaborer le squelette (II) qui existe d'ailleurs en puissance dans l'isoartocarpine (III) récemment isolée du bois de *Artocarpus integrifolia* (Moracées) [1].

Les problèmes que pose la synthèse totale de ce squelette (II) sont loin d'être résolus d'une façon satisfaisante. Pour accéder à cette nouvelle série, nous nous sommes adressés à l'euparine (IV), qui peut être aisément extraite des racines d'eupatoire (*Eupatorium cannabinum*) [2], plante très commune dans nos régions. Nous avons tout d'abord trouvé que l'euparine se condense facilement avec les aldéhydes aromatiques (benzoïque, anisique, cinnamique, etc.), mais les chalcones ainsi obtenues ne se laissent généralement cycliser ni en flavanones, ni en flavones correspondantes, sauf dans quelques cas très limités. Il n'en est plus de même si l'on utilise comme matière première la tétrahydroeuparine, dont les chalcones (V) se prêtent à un ensemble de réactions particulièrement intéressantes. L'action de l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique les transforme en

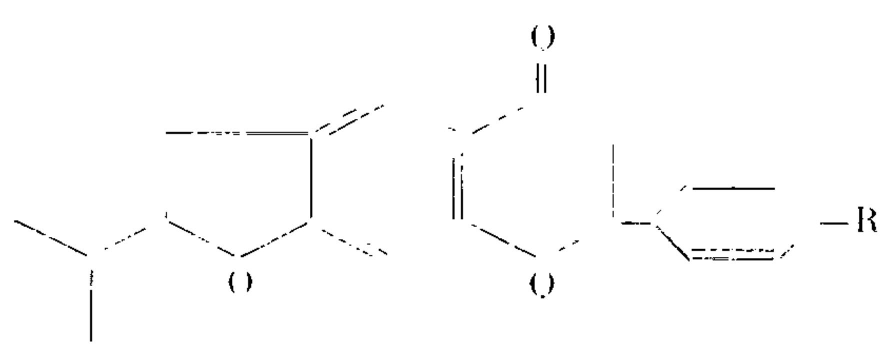
flavanones (VI) qui, par bromuration selon Jacques et Marquet [3], aboutissent aux bromo-3 flavanones (VII) puis, après élimination de l'acide bromhydrique, aux flavones (VIII).



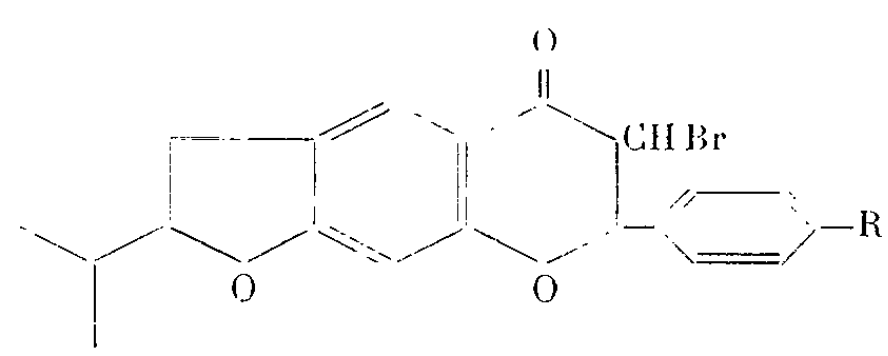
(IV)



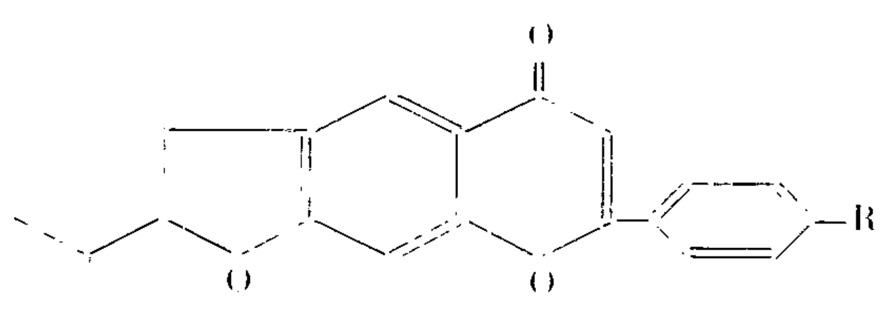
(V)



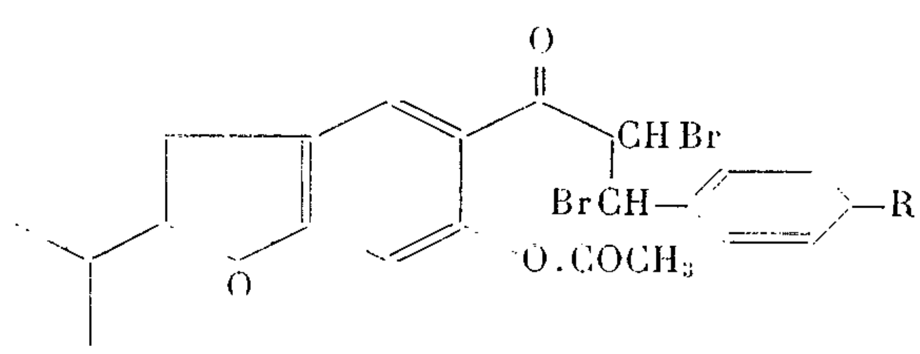
(VI)



(VII)

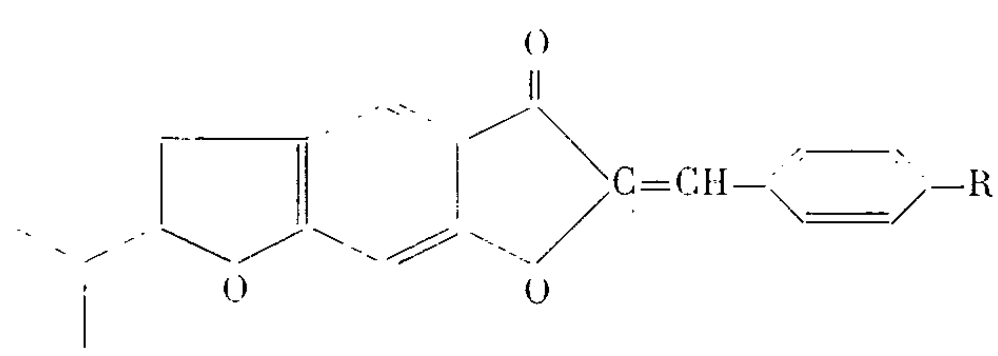


(VIII)

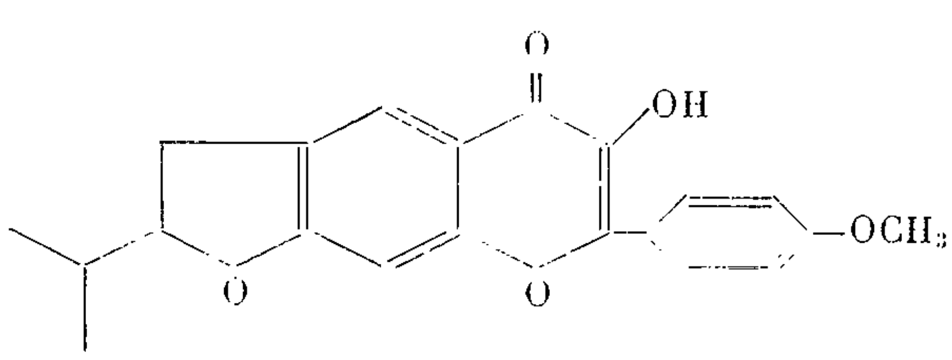


(IX)

La structure de ces dernières a pu être vérifiée de deux façons différentes, soit en faisant agir de l'anhydride sélénieux sur les chalcones selon [4], soit encore en traitant les acétoxydibromochalcones par de la soude alcoolique conformément à la méthode classique de Kostanecki [5]. Il faut cependant noter que cette dernière méthode aboutit parfois à des « aurones », en particulier dans le cas du dérivé dibromé (IX) ($R = OCH_3$) qui conduit à la benzal-coumaranone de structure (X) à condition d'opérer à l'ébullition.



(X)



(XI)

Notons pour terminer que, dans le cas de la chalcone (V) (R = $OCH)_3$, l'eau oxygénée en milieu alcalin peut provoquer une cyclodéshydrogénation avec hydroxylation en position 3; il en résulte un composé de formule (XI), qui est le premier représentant du groupe des furanno-flavonols.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Chalcones.* — Leur synthèse s'effectue très aisément par action des aldéhydes aromatiques sur la tétrahydrocuparine en milieu alcalin ([6]). Dans ces conditions les aldéhydes benzoïques et anisique aboutissent aux chalcones (V) fondant respectivement à 123° (pour R = H) et à 124° (pour R = $OCH_3$).

[*Isopropyl*-2′ *dihydro*-2′.3′ *furanno*-4′.5′]-6.7 *flavanone*, $C_{20}H_{20}O_3$. — Une solution de 0,25 g de la chalcone correspondante dans 10 ml d'alcool est chauffée au reflux en présence d'acide chlorhydrique concentré (4,7 ml) d'abord pendant 1 h, puis, après addition supplémentaire de 1 ml d'acide, pendant 15 h. Après addition de glace, le précipité obtenu est séché puis extrait par l'éther de pétrole qui dissout la flavanone de préférence à une impureté insoluble fortement colorée en rouge. F 106-109° après recristallisation dans l'alcool.

[*Isopropyl*-2′ *dihydro*-2′.3′ *furanno*-4′.5′]-6.7 *méthoxy*-4′ *flavanone*, $C_{21}H_{22}O_4$. — Une technique analogue à la précédente permet de cycliser la chalcone (V) (R = $OCH_3$) et aboutit à des cristaux incolores fondant à 111° après recristallisation dans l'alcool.

[*Isopropyl*-2′ *dihydro*-2′.3′ *furanno*-4′.5′]-6.7 *méthoxy*-4′ *flavone*, $C_{21}H_{20}O_4$. — Le composé obtenu par bromuration du dérivé O acétylé de la chalcone (V) (R = $OCH_3$) selon Kostanecki ([5]) est suspendu dans 2 ml d'alcool à 95° à la température ambiante et traité par 0,4 ml de NaOH 2 N à raison de 0,128 g d'acétoxydibromochalcone. Le précipité jaune qui se forme à la température ordinaire est lavé à l'eau puis recristallisé dans l'alcool. Il apparaît ainsi des aiguilles jaune pâle fondant à 168°.

*Analyse* : C %, calculé 74,98; trouvé 74,86; H %, calculé 5,99; trouvé 6,02.

La même flavone a été obtenue :

1° par action de $SeO_2$ sur la chalcone correspondante selon K. Venkataraman ([4]);

2° après bromuration de la flavanone (VI) (R = $OCH_3$) selon Jacques et Marquet ([3]), suivie d'une élimination de l'acide bromhydrique par la pyridine à l'ébullition.

L'identité de ces trois flavones a été vérifiée par le non-abaissement du point de fusion de leur mélange ainsi que par les spectres infrarouges.

[*Isopropyl*-2′ *dihydro*-2′.3′ *furanno*-4′.5′]-5.6 *méthoxy*-4′ *benzal*-2 *coumaranone*, $C_{21}H_{20}O_4$. — Tout en respectant les mêmes proportions que dans la préparation de la flavone précédente, la dibromoacétoxychalcone est dissoute dans l'alcool et réagit après addition de soude à la température d'ébullition pendant 5 mn. Le produit brut est recristallisé dans un mélange éthanol-acétate d'éthyle (4/1). F 178-179°. Les réactions colorées trouvées par Kostanecki ([7]) permettent de distinguer ce corps de la flavone isomère.

*Analyse* : C %, calculé 74,98; trouvé 74,42; H %, calculé 5,99; trouvé 5,91.

[*Isopropyl-2' dihydro-2'.3' furanno-4'.5'*]-6.7 *méthoxy-4' flavonol*, $C_{21}H_{20}O_5$. — Une solution de 0,5 g de la chalcone V (R = $OCH_3$) dans l'alcool à 95° (12 ml), est traitée par de l'eau oxygénée à 100 vol (1 ml) en présence de soude aqueuse à 8 % (1,5 ml). La coloration vire au jaune avec dégagement d'oxygène. Après 3 mn de chauffage, la solution est abandonnée au refroidissement pendant 45 mn puis diluée avec de l'eau et acidifiée par l'acide chlorhydrique. Le précipité est essoré et lavé à l'eau. Rdt 0,14 g.

Recristallisé : 1° dans EtOH à chaud; 2° EtOH/benzène, F 192°.

*Analyse* : C %, calculé 71,58; trouvé 71,26; H %, calculé 5,72; trouvé 5,72.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) P. M. Nair, A. V. Rama Rao et K. Venkataraman, *Tetrahedron letters*, n° 2, 1964, p. 125-126.

(2) Fr. von Gizicki, voir *Chem. Abstr.*, 44, 1950, p. 9118.

(3) A. Marquet, M. Dvolaitzky, H. B. Kagan, L. Mamlok, C. Ouannes et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1822.

(4) H. S. Mahal, H. S. Rai et K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 866.

(5) W. Feuerstein et St. von Kostanecki, *Ber.*, 31, 1898, p. 1757.

(6) Pour plus de détails *voir* S. Alford, *Thèse d'Université* (sous presse).

(7) W. Feuerstein et St. von Kostanecki, *Ber.*, 31, 1898, p. 2953.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle,*
*63, rue Buffon, Paris, 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Ages absolus, histoire et structure de l'Ouest du Bouclier africain.* Note (*) de M. **Georges Rocci**, transmise par M. Marcel Roubault.

Depuis quelque temps, les mesures géochronologiques relatives aux formations de l'Ouest du Bouclier africain se multiplient, leur précision s'affinant avec la mise au point de méthodes modernes. Bien que la région considérée soit immense et le nombre des résultats publiés encore restreint, les groupements d'âges obtenus autorisent à penser qu'un certain nombre d'événements géologiques remarquables se sont produits durant des périodes bien définies. Néanmoins, la signification géologique de ces événements reste, pour une grande part, à trouver.

Il est certain que les successions stratigraphiques de l'Antécambrien africain sont difficiles à établir et les corrélations délicates à faire. Les mesures géochronologiques peuvent donc être une aide précieuse à condition qu'elles ne se substituent pas systématiquement aux observations précises relevées sur le terrain par de nombreux géologues.

Dans l'Ouest africain les terrains considérés comme les plus anciens et attribués à l'Antécambrien inférieur, renferment des roches fortement métamorphisées. Au contraire, à l'Antécambrien moyen sont rapportées des formations peu métamorphiques et surtout les intenses granitisations qui les affectent, dont l'extension est générale dans tout l'Ouest africain. Celles-ci comprennent des granites et granitoïdes syntectoniques qui constituent l'essentiel du soubassement de la Mauritanie occidentale et septentrionale, du Sénégal oriental, de la Haute-Volta, du Mali, de la Côte-d'Ivoire et d'une partie du Massif Central saharien. Leur succèdent des granites à caractère post-tectonique qui se présentent en essaims dans la partie centre-sud du Bouclier et en très grands massifs complexes dans sa partie nord-occidentale (1). En revanche on ne rattache à l'Antécambrien supérieur que des séries affleurant sporadiquement sur des superficies relativement restreintes.

Enfin, en discordance, se sont déposées sur de vastes étendues et notamment au Sahara, en Guinée, au Ghana, les séries subhorizontales du Paléozoïque inférieur.

La géochronologie nous apporte des précisions très intéressantes sur cette histoire.

L'âge Antécambrien moyen des grandes granitisations précédemment évoquées, est confirmé par de nombreuses mesures dont la plupart ont été effectuées au Laboratoire de Géologie de Clermont-Ferrand par la méthode Rb/Sr sur micas et roche totale : granitisations éburnéennes de M. Bonhomme (2). Les âges recueillis s'échelonnent de 1800 à 2 000 millions d'années (M. A.). On les trouve dans toute la partie centrale et occidentale du Bouclier : Côte-d'Ivoire, Haute-Volta, Niger, Sénégal oriental,

Mauritanie septentrionale. Il convient de remarquer que ces dates correspondent à des événements d'extension mondiale ([3]).

En revanche, la zone orientale du Bouclier présente des âges absolus bien différents. Quelques mesures semblent pouvoir être interprétées comme des souvenirs des événements majeurs précédents : 1830 M. A. pour des micas de formations suggariennes à faciès In Ouzzal ([4]) par exemple. Dans l'ensemble, cependant, les âges apparents sont beaucoup plus faibles.

Au Hoggar [([2]), ([4]), ([5])] des mesures effectuées dans divers laboratoires, avec différentes méthodes (K/A, Rb/Sr, U/Pb), mais surtout sur minéraux isolés de granites, pegmatites et métamorphites, mettent en évidence des âges qui se groupent entre 650 et 500 M. A., avec quelques valeurs à 450 M. A. Pourtant les roches analysées appartiennent, soit au Suggarien (considéré classiquement comme Antécambrien inférieur), soit au Pharusien (plus récent), soit à des granites postérieurs à ces formations.

Or, très exactement au Sud de ces régions, en Nigéria occidentale, des mesures récentes ([6]) ont donné des résultats similaires : les « older granites » considérés jusqu'à présent comme faisant partie de l'Antécambrien sont datés de 540 à 480 M. A. D'ailleurs, pour l'instant, aucune roche antérieure à 600 M. A. n'est connue dans ce pays. Enfin, remarquons qu'à proximité, au Dahomey, les âges de 580-500 M. A. ont été relevés ([2]).

Il est donc hors de doute que se sont produits dans cette partie orientale de l'Ouest africain, des événements qui, suivant la nouvelle échelle de Holmes ([7]), vont de l'Antécambrien tout à fait supérieur (Infracambrien) à l'Ordovicien moyen.

Quels sont ces événements ?

Différentes hypothèses peuvent être avancées.

1. Métamorphisme et mise en place des granites étudiés datent de la période exprimée par les calculs géochronologiques. Cette opinion nettement formulée par R. Jacobson et coll. ([6]), ne peut valablement être retenue pour l'ensemble de la région. En effet, elle est en contradiction formelle avec la géologie de terrain (notamment au Hoggar), sauf peut-être pour quelques massifs granitiques.

2. Les roches mesurées sont plus anciennes mais ont été reprises par des orogenèses dont la géochronométrie restitue les périodes d'activité. Ce point de vue implique l'existence d'une ou plusieurs orogenèses s'échelonnant depuis l'Infracambrien jusqu'à l'Ordovicien moyen. Ayant affecté des masses rocheuses sur des superficies et des distances considérables (au minimum 2 000 km), elles doivent être qualifiées de majeures, et partant, il doit être possible d'en retrouver les manifestations classiques (plissements, métamorphismes et granitisations). Si à l'Antécambrien supérieur, il est possible d'y voir la déformation de quelques bassins localisés, aucune trace de plissement important n'est connu au Hoggar, au Cambro-ordovicien, puisque les formations subhorizontales des Tassilis,

datent de cette époque [8]. De plus, un métamorphisme impliquant une destruction des réseaux cristallins anciens et leur réorganisation, ne peut se concevoir, dans ces mêmes régions où les relations des différentes unités sont bien visibles, que localement, au voisinage de corps granitiques néoformés, par exemple. Cette hypothèse n'est donc que très partiellement satisfaisante. Toutefois, en Nigéria, où les seuls terrains fossilifères sont crétacés, elle n'est pas à rejeter *a priori*.

3. Un rajeunissement de la plus grande partie des roches anciennes est intervenu pendant l'Antécambrien supérieur, se poursuivant jusqu'à l'Ordovicien moyen. Une idée vient alors à l'esprit compte tenu du fait que les formations aux âges apparemment trop faibles se situent suivant une zone à peu près Nord-Sud dans la partie orientale du socle ouest-africain. Cette portion du Bouclier a été soulevée, sans véritable plissement car elle était déjà fortement indurée. On sait [9] que l'échauffement des roches a fréquemment pour effet de chasser en partie ou en totalité les radioéléments des minéraux et ainsi de perturber gravement la marche des géochronomètres, voire de les remettre au zéro. S'il est difficile d'admettre avec K. Neuvonen [10] qu'il existe à l'intérieur de la couche sialique de l'écorce, une ligne au-dessous de laquelle les roches ont un âge apparent nul (*zero line*) à cause des températures élevées auxquelles elles sont soumises, car le système demeure clos, une intense fracturation de nature profonde permettant l'évacuation des produits radiogéniques peut, en revanche, rajeunir considérablement les masses rocheuses. En effet, si un bloc sialique a été soulevé par le jeu de fractures profondes, les radioéléments des parties internes échauffées pourront s'échapper grâce à l'ouverture du système et les âges apparents mesurés sur des roches venues à l'affleurement après une intense érosion, seront ceux de ces mouvements.

Cette hypothèse est vraisemblable car la région considérée, tant au Hoggar que dans l'Adrar des Iforas et l'Aïr, est parcourue de très grandes lignes de fractures dont l'origine est très ancienne comme l'atteste, par exemple, le contact généralement faillé du Pharusien sur le Suggarien [11].

Ne pourrait-on alors rapprocher ce soulèvement d'un bloc sialique, du rajeunissement morphologique que le Hoggar, l'Aïr et le plateau de Jos montrent actuellement, accompagné d'ailleurs d'un puissant volcanisme dans les parties les plus surélevées? Et aussi imaginer que ce soulèvement n'est pas sans rapport avec l'existence, précisément dans les régions mêmes où il se serait manifesté, d'une province pétrographique d'une grande originalité, caractérisée par un semis de massifs subvolcaniques alcalins dits des « younger granites » et dont l'âge absolu, en Nigéria, est rapporté au Jurassique moyen [6]?

*Conclusion.* — D'après les considérations précédentes, il est possible d'envisager que le Bouclier africain dont on connaît la grande complexité en Afrique centrale, orientale et australe, possède dans sa partie occi-

dentale une structure particulière. Le socle de l'Ouest africain apparaît, non pas comme un assemblage de terrains de plus en plus récents à partir d'un cœur très ancien, mais comme formé de vastes portions géologiquement et chronologiquement homogènes, donc demeurées rigides depuis des temps très anciens (environ 2 milliards d'années) et de zones plus mobiles, sièges d'une lente surélévation à la faveur de cassures d'origine profonde (*linéaments*) où des remaniements de matière ont pu s'opérer pouvant conduire localement à la constitution de massifs de granites.

Un réseau linéamentaire est connu en Afrique. Les directions principales Nord-Ouest - Sud-Est et Nord - Est - Sud-Ouest, dites atlantiques selon R. Sonder ([12]), découpent le continent en fragments surtout nets dans la partie orientale (Rifts et mer Rouge par exemple). Le linéament subméridien du Hoggar-Nigéria, a une direction bissectrice des précédentes peu connue en Afrique, mais très nette ailleurs (Dorsale de l'Atlantique sud par exemple). Il serait d'origine très ancienne (Antécambrien). Si l'on retrouve dans d'autres parties de l'Afrique une structure comparable, avec de vastes portions demeurées stables depuis très longtemps, entourées de zones mobiles — et la récente mise au point de L. Nicolaysen ([13]) montre que c'est le cas de l'Afrique du Sud — il devient possible de considérer le plus vaste Bouclier du monde comme une mosaïque de Nuclei à la manière du Bouclier australien et dans une certaine mesure du continent asiatique.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) G. Rocci, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3588.
(2) *Ann. Fac. Sc. Clermont-Ferrand*, 5, 1962.
(3) G. Gastil, *XXIe Congrès Géol. inter.*, 9, 1960, p. 162.
(4) P. Eberhardt et coll., *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1126.
(5) C. Lay et D. Ledent, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3188.
(6) R. Jacobson et coll. *Overseas geol. and mineral ressources*, 9, n° 2, 1963, p. 168.
(7) A. Holmes, *Trans. Edin. Geol. Soc.*, 17, n° 3, 1960, p. 183.
(8) *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1959, p. 194.
(9) P. Hurley et coll., in *Radioactive Dating*, I. A. E. A., 1963, p. 201.
(10) *Bull. Com. Geol. Finlande*, 196, 1961, p. 445.
(11) R. Furon, *Carte structurale de l'Afrique*, 1958.
(12) *In* P. Hupe, *Bull. trim. du S. I. G. (B.R.G.G.M.)*, Paris, 40, 1958.
(13) *Buddington Volume, Geol. Soc. America*, 1962, p. 569.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur les formations carbonifères du Nord de la Sierra de la Demanda (Chaînes ibériques, Espagne).* Note (*) de M. **Michel Colchen**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif paléozoïque de la Demanda est bordé au Nord et à l'Ouest par des formations carbonifères qu'on peut subdiviser géographiquement en deux ensembles : un ensemble septentrional qui s'étend sur 20 km d'Est en Ouest de Fresneda à Alarcia, et un ensemble occidental comprenant les formations de Pineda de la Sierra, et à l'extrême Ouest du massif, le bassin de San Adrian de Juarros.

Il ne sera question dans cette Note que de l'ensemble septentrional.

Un rapide historique des travaux se rapportant au Carbonifère de la Demanda, laisse apparaître une controverse portant essentiellement sur deux points :

1° existence ou non de formations marines;

2° relations de celles-ci avec les formations continentales à végétaux.

De Verneuil et Collomb (1852) [1] notent la présence « d'un petit *Spirifer* dans des grès, ce qui suffit à prouver que ces dépôts se sont faits dans les eaux de la mer ».

Larrazet (1896) [2] rapporte au Dinantien des niveaux gréseux et calcaires à Spirifers et Encrines, et au Stéphanien les niveaux schisto-gréseux à végétaux sans préciser les rapports entre les deux formations.

Schriel (1930) [3] conteste l'existence du Carbonifère marin et rapporte au seul Stéphanien l'ensemble du Carbonifère.

Aitken (1942) [4] rapporte avec réserve au Namurien des schistes et grès lui ayant livré une faune de Brachiopodes, Lamellibranches et Encrines.

Pour H. Sampelayo (1952) [5], le Carbonifère de la Demanda est d'âge Stéphanien.

En 1960, la découverte de flores et de faunes m'a permis de considérer comme Westphalien moyen-supérieur les formations carbonifères de Fresneda [6]. Il était par suite intéressant de voir, si l'on pouvait y inclure l'ensemble des formations carbonifères du Nord de la Demanda, ou s'il convenait de distinguer deux ensembles d'âge différent, l'un marin, l'autre continental; et ensuite de préciser quelles étaient les relations entre ces formations carbonifères et le Cambrien d'une part, et les formations rouges du Trias, d'autre part.

On sait [7] que les phases orogéniques tertiaires se traduisent au Nord de la Demanda par de fréquents chevauchements du socle sur les formations de bordure. Les horizons supérieurs du Carbonifère sont ainsi le plus souvent seuls visibles. La série est cependant observable dans sa totalité dans la vallée du rio Tiron, à l'Est de Fresneda, entre Valmala et Alarcia, et à l'Est de Villasur de Herreros.

Ce morcellement des affleurements est sans doute responsable des imprécisions et nombreuses contradictions quant à l'âge attribué à ces formations par les auteurs.

*Les formations carbonifères de Fresneda.* ([6]). — Il s'agit d'une série continue dont les horizons moyens et supérieurs sont franchement marins. Il est à noter l'absence de niveaux houillers productifs. J'avais tout d'abord pensé qu'ils pouvaient être situés au-dessus des niveaux carbonatés, mais absents ici par suite de laminages tectoniques. En fait, comme cela est nettement visible entre Valmala et Alarcia, et à l'Est de Villasur, ces niveaux productifs sont stratigraphiquement à la base de la série et sont naturellement absents à Fresneda.

*Les formations carbonifères de Valmala-Alarcia.* — Laminé tectoniquement entre Fresneda et Valmala par suite d'un chevauchement du socle vers le Nord, le Carbonifère affleure de nouveau largement dans ce secteur, où l'on retrouve la série complète avec la même succession lithologique qu'à Fresneda, mais notablement plus épaisse. Soit, de bas en haut :

1. Séries conglomératiques (300 m) dans lesquelles on peut distinguer trois séquences majeures, conglomératiques à la base et gréso-schisteuse au sommet, avec quelques passées charbonneuses immédiatement à l'Ouest de Valmala, mais dont la puissance et le nombre augmente vite vers l'Ouest. Ces niveaux ont été exploités en de nombreux points au Sud d'Alarcia et le sont encore actuellement dans le village même. Ils ont livré une flore de *Pecopteris*, *Linopteris* et *Alethopteris*, dont l'étude en cours donne un âge Westphalien moyen supérieur.
2. Au-dessus viennent en continuité 250 m de schistes et grès alternant avec quelques niveaux plus gréseux à Brachiopodes, Crinoïdes, Nautiloïdes et Lamellibranches.
3. La série se termine par des niveaux carbonatés : calcaires dolomitiques en bancs irréguliers, souvent lenticulaires, alternant avec des schistes fins et noduleux. Les bancs calcaires riches en Crinoïdes et restes de Brachiopodes m'ont livré quelques Fusulines.

Le passage aux séries conglomératiques et gréseuses rouges du Trias s'effectue en concordance apparente.

*Les formations carbonifères de Villasur de Herreros.* — Une série identique se retrouve à l'Est de cette localité, sur la rive sud du rio Arlanzon et au Nord de la route allant vers Burgos, avec successivement des niveaux à plantes et des niveaux à Brachiopodes.

*En résumé*, les formations carbonifères qui, depuis Fresneda à l'Est jusqu'à Villasur de Herreros à l'Ouest, bordent au Nord le massif de la Demanda, constituent une série parfaitement continue. La présence de niveaux franchement marins dans les horizons moyens et supérieurs susjacents et intercalés entre des niveaux de caractère plus continental laisse à penser qu'il s'agit de formations déposées dans un bassin paralique en liaison franche avec la mer. Nous n'en voyons actuellement qu'un étroit liséré correspondant vraisemblablement à la limite sud du bassin, la plus grande partie des formations carbonifères qui ont pu s'y déposer étant masquée par des terrains secondaires et tertiaires.

*Rapports des formations carbonifères avec le Cambrien.* — La discordance nette entre les conglomérats de base du Carbonifère et les grès et schistes du Cambrien, visible notamment à Fresneda, Valmala et Villasur, pourrait être rapportée à la phase palentienne ou de Curavacas mise en évidence

par Kanis dans les Asturies (1956) ([8]). R. H. Wagner soulignait récemment ([9]) l'importance de cette phase tectonique dans le Nord-Ouest de l'Espagne, comme étant la première phase de plissement hercynienne clairement définie : pré-Westphalien B.

Les premières déterminations des flores et faunes récoltées donnent effectivement un âge Westphalien moyen supérieur aux formations carbonifères du Nord de la Demanda. Si les conglomérats de base traduisent l'existence de mouvements orogéniques contemporains ou immédiatement antérieurs à leur dépôt, il convient de remarquer que l'important hiatus stratigraphique existant entre le Cambrien et le Carbonifère (l'Ordovicien, le Silurien et le Dévonien sont inconnus dans la Demanda) ne permet pas pour l'instant d'apporter d'autres précisions sur les phases orogéniques antérieures à la phase palentienne.

*Rapports du Carbonifère avec le Trias.* — Il est à ce propos intéressant de noter que les phases : asturienne-léonnienne d'âge Westphalien D de R. H. Wagner ([10]) et asturienne proprement dite, entre le Stéphanien A et B, observées dans les Asturies (à 150 km à l'Ouest de la Sierra de la Demanda), n'ont donné lieu ici qu'à une faible discordance de « mapping » entre le Trias et le Carbonifère. Cela peut surprendre, mais l'on a souvent constaté qu'une phase orogénique peut se manifester nettement dans un secteur et plus faiblement dans d'autres. Le comportement de la Demanda lors des phases orogéniques asturiennes en serait un nouvel exemple.

*Conclusions.* — Les formations carbonifères du Nord de la Demanda, nettement discordantes sur les formations cambriennes, se seraient déposées postérieurement à la phase orogénique palentienne (pré-Westphalien B). La sédimentation s'est poursuivie de façon continue durant le Westphalien moyen et supérieur. De légers mouvements épéirogéniques, faibles échos des phases orogéniques asturiennes, se traduisent par une discordance, faible certes, mais bien démontrée, entre le Trias et le Carbonifère.

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) DE VERNEUIL et COLLOMB, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2e série, 10, 1852.
([2]) M. LARRAZET, *Thèse*, Paris, 1896.
([3]) W. SCHRIEL, *Die Sierra de la Demanda und die Montes Obarenes* (*Abh. Ges. Wiss.*, Gottingen, 1930).
([4]) R. AITKEN, *Geol. Mag.*, 79, 1942, p. 33.
([5]) H. SAMPELAYO, *Est. Geol.*, n° 6, 1952, p. 430.
([6]) M. COLCHEN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2743.
([7]) M. COLCHEN, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, fasc. 6, 1963, p. 196 et *Bull. Soc. géol. Fr.* (à paraître, résumé au *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, fasc. 10, 1963, p. 342).
([8]) J. KANIS, *Leidse Geol. Medd.*, 21, 1956, p. 377-445.
([9]) R. H. WAGNER, *Bol. Inst. Geol. y. Min. de Espana*, 74, 1963.
([10]) R. H. WAGNER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2804.

STRATIGRAPHIE. — *Sur la valeur de l'étage Aalénien et le problème de la coupure Jurassique inférieur et moyen.* Note (*) de M. **Pierre L. Maubeuge**, transmise par M. Maurice Collignon.

La découverte d'Ammonites non remaniées dans les « Marnes micacées » du bassin ferrifère lorrain conduit à en faire de l'Aalénien supérieur. Mais *Hyperlioceras discites* coexistant avec ces formes, cette espèce ne peut plus caractériser une zone de base du Bajocien. Cette association bio-stratigraphique serait un argument pour ranger l'Aalénien dans le Jurassique moyen; mais sa base (zone à *Leioceras opalinum*) a des affinités avec le Jurassique inférieur. La validité de l'étage Aalénien paraît donc très discutable et la limite Lias-Dogger toujours aussi conventionnelle.

Un problème est né avec la lithostratigraphie des terrains jurassiques (emploi des divisions Lias et Dogger), et a vu ses solutions devenir inconciliables et irréductibles avec l'épanouissement de la chronostratigraphie (Jurassique inférieur et moyen). L'École française place en effet l'Aalénien à son sens ancien (zones basales à *Dumortieria* incluses) dans le Lias; l'École allemande, quand elle aborde la chronostratigraphie, discipline moins employée que la lithostratigraphie, malgré son stade supérieur, range dans le Jurassique moyen ces termes placés dans le Jurassique inférieur par l'École française. Compte tenu des problèmes et méthodes générales de classification en Stratigraphie ([2]), on peut se demander s'il n'y a pas là un pur dogmatisme scolastique. En effet, l'héritage historique en Stratigraphie allemande, héritage séculaire, remontant à von Buch et à Quenstedt, laisse à penser aux tenants de l'École française, que les données de l'époque étaient bien frêles pour asseoir un problème de coupures majeures; ceci, d'autant que la coupure alors proposée vient en plein dans une série lithologique somme toute homogène, sans repère stratigraphique tranché et évident. L'École française (suivie d'ailleurs par certains auteurs allemands) paraît beaucoup plus suivre la méthode analytique stratigraphique quand elle énonce un fait évident, fondamental : la biostratigraphie étant la base même des coupures, les faunes d'Ammonites de l'Aalénien sont indiscutablement d'affinités liasiques, ou dans l'autre échelle, du Jurassique inférieur, et ceci, même avec la solution de compromis adoptée lors du Colloque international du Jurassique en 1962 ([1]).

Cette solution, par opposition à l'École française, restreint la notion d'Aalénien à son sens primitif; l'étage va maintenant de la zone à *Leioceras opalinum* incluse à la zone à *Hyperlioceras discites* exclue : celle-ci forme la base du Bajocien et est conçue comme une sous-zone éventuelle de la zone à *Sonninia sowerbyi*. Travaillant à une échelle chronostratigraphique, malgré de graves inconvénients de non-concordance, et tenant l'échelle lithostratigraphique comme condamnée à disparaître au fur et à mesure de l'avancement des connaissances dans le Monde, le Colloque a énoncé un résultat un peu déconcertant dans ses Résolutions. L'Aalénien est dans

le Jurassique inférieur, le Bajocien dans le Jurassique moyen; mais l'Aalénien est déjà dans le Dogger; autrement dit, la limite Lias-Dogger ne concorde pas avec celle du Jurassique inférieur et moyen.

Au début du siècle, les travaux de S. S. Buckman en Angleterre, ont conduit cet auteur à séparer les faunes considérées jusqu'ici comme caractéristiques de l'Aalénien supérieur, de la zone à *H. discites*. C'est même dans ces horizons qu'il a commencé à établir son système de chronologie hémérale. Et les faits semblent tellement clairs que Arkell distingue en 1933 comme zone parfaitement établie à la base du Bajocien, celle à *H. discites*, distincte de celle à *Graphoceras concavum*.

Avec l'élargissement des investigations dans la Méso-Europe, et notamment dans le Jura suisse septentrional, j'était conduit, pour la première fois, à prouver l'existence en Lorraine d'une zone à *H. discites* qui marquait la base du Bajocien. Il y avait de plus une remarquable concordance avec la lithostratigraphie, puisque les « Marnes micacées » commençaient avec cette zone, au-dessus de la formation ferrifère du gisement lorrain. L'épirogénie soulignait cette coupure majeure, avec les traces constantes de perturbation dans le bassin sédimentaire considéré, indices généralisés dans la Méso-Europe. Un diagramme précisait d'ailleurs, à travers toute l'auréole orientale du bassin de Paris, l'allure du contact Bajocien-Aalénien [(2), p. 673)]. Cette distinction zonale n'était pas une contradiction biostratigraphique avec les résultats de Gerard, Bichelonne, Angot, précisément dans le bassin ferrifère lorrain. Ces auteurs distinguaient une zone à *L. concava* et *H. discites*, sans jamais avoir fourni la moindre preuve de coexistence de ces formes indices ou espèces satellites, et sans que les collections étudiées par eux en montrent la moindre présomption. Il s'agissait donc, au stade de ces études, d'un schéma zonal insuffisamment fouillé.

Pourtant, divers éléments étaient à intégrer dans ces conceptions. D'une part, on connaissait depuis longtemps à la base des « Marnes micacées », dans la région frontière d'Esch-sur-Alzette (Luxembourg) (4), une « Couche rouge marno-sableuse » (3) avec riches faunes de la zone à *L. concava*, au-dessus de la surface d'érosion terminale constante, de la formation ferrifère. Dès 1949 (6), je figurais une *Reynesella* cf. *rotburgensis* Buckm., issue des « Marnes micacées » [(5), p. 335)], à 6 km au Sud-Est de Longwy. Ces faunes aaléniennes ne se trouvaient donc plus dans le conglomérat terminal de la formation ferrifère, comme par exemple dans le célèbre « Conglomérat de Marbache-Vieux Château », partout ailleurs dans le bassin. Le remplissage phosphaté des formes de la région d'Esch, associées à des nodules phosphatés dans la « Couche rouge marno-sableuse », offrait une explication acceptable : des remaniements locaux concentraient des faunes aaléniennes à la base du Bajocien. C'étaient les seuls documents malgré de très nombreuses coupes et une masse de sondages miniers dans ces horizons.

Surgissaient d'autres découvertes : Tout d'abord, j'identifiais, en sondage, à Jarny (Meurthe-et-Moselle) un *Graphoceras* cf. *V. scriptum* Buckm., tout à la base des « Marnes micacées »; ceci imposait, vu la position géographique, d'admettre, contrairement au bassin de Nancy, la présence de faunes aaléniennes remaniées à la base du Bajocien, dans toute la partie septentrionale du bassin ferrifère lorrain. Antérieurement (5) j'avais pu, à plusieurs reprises, montrer (sondage d'Anoux) la présence des formes indices de la zone à *H. discites* tout à la base des « Marnes micacées », en plein bassin de Briey. Or, récemment, dans la même région, les sondages d'Anoux-Lixières m'ont montré, dans cette zone à *H. discites* déjà datée, avec à nouveau les formes indices zonales, des Ammonites aaléniennes nous obligeant à réviser nos conceptions. En plein dans cette zone puissante de 18 m au minimum, des *Ludwigella* non remaniées font leur apparition. Dans un second sondage, ce sont plusieurs *Graphoceras* dont *G.* aff. *V. scriptum* et *G.* aff. *robustum* Buckm. Force nous est de conclure que les faunes aaléniennes terminales coexistent en toute certitude avec celles de la zone à *H. discites;* c'est l'idée primitive de Buckman en Angleterre, ce qui a été avancé par quelques auteurs de par le Monde; ceci expliquerait la présence des formes de la zone à *H. discites* en certains points des séries si instructives du Jura suisse septentrional, où j'ai du mal à reconnaître des remaniements ou coupures stratigraphiques dans un banc homogène (7); ceci expliquerait aussi que des

*Sonninia* co-existent avec les faunes aaléniennes comme par exemple au Portugal ou à Aalen (4). Il ne s'agirait en rien de phénomènes d'homotaxie (Huxley, 1862), rares ou douteux dans les séries jurassiques perturbées constamment par l'épirogénie, fondement même des schémas biostratigraphiques [(2), tabl. p. 107)].

Nous devons accepter plusieurs conclusions, si nouvelles paraissent-elles tant aux géologues rompus à la connaissance d'un important bassin minier étudié depuis un siècle, qu'aux spécialistes du Jurassique pourtant en face d'une abondante documentation de par le Monde.

Non seulement l'Aalénien, au sens de la nouvelle échelle unifiée, correspond aux formations conglomératiques atrophiées du sommet de la formation ferrifère, mais surtout, il est représenté par la plus grande partie, au minimum, des « Marnes micacées », avec *H. discites*. Comme conclusion générale, ceci conduit légitimement à se demander si les fondements d'un étage Aalénien existent réellement; la critique de la validité de cet étage n'est pas nouvelle. D'autre part, les arguments biostratigraphiques, les seuls valables pour ranger l'Aalénien dans le Jurassique inférieur s'écroulent. Ceci apporterait des arguments à l'École stratigraphique allemande, sans que celle-ci n'ait jamais eu le moindre soupçon à ce propos, ni arguments dès l'établissement séculaire d'une limite Lias-Dogger. Il ne paraît cependant pas souhaitable de faire concorder les limites des divisions majeures adoptées par l'échelle du Colloque du Jurassique pour la litho- et chronostratigraphie. Les faits imposeraient biostratigraphiquement, de laisser la zone à *L. opalinum* dans le Jurassique inférieur, mais toujours dans le Dogger selon la notion historique, sur les connaissances actuelles. Il semble bien y avoir là un problème type de conventions en classification, sur des faits de base (2). On notera enfin que, en Lorraine-Luxembourg, comme en Allemagne (au moins région de Aalen), ou dans le Jura suisse, le phénomène épirogénique majeur ne se situerait plus à la base du Bajocien.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) COMMISSION INTERNATIONALE DE STRATIGRAPHIE, *Colloque du Jurassique*, 1962, Résolutions.

(2) P. L. MAUBEUGE, *La classification en Stratigraphie...*, in *La classification dans les Sciences*, Soc. Belge Logique et Phil. Sc., 1963, p. 89-116.

(3) Id. : *La position stratigraphique du gisement ferrifère lorrain. Le problème de l'Aalénien* (*Bull. Ch. Synd. Mines Fer Fr.*, n° 72, 3e tr. 1963).

(4) Id. : *La question de l'étage Aalénien et son stratotype* (*Colloque du Jurassique*, 1962, prétirages, 17 pages).

(5) Id. : *Observations géologiques dans l'Est du bassin de Paris*, 1, 2 vol., 1955.

(6) Id. : *Sur quelques Ammonites jurassiques rares ou nouvelles...*, Institut Grand Ducal Luxembourg, Archives, Sect. Sc., 18, 1949, p. 149-178, 17 planches.

(7) FR. LIEB, *Die Ammonitenhorizonte des Aalenien und des unteren Bajocien...* (*Eclogæ geologicæ Helvetiæ*, 50, n° 2, 1957, p. 567-581).

(« *Les Rosiers* », 141, *av. Carnot, Saint-Max M.-et-M.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Un nouveau gisement de Mammifères fossiles d'âge villafranchien à la Puebla de Valverde (Province de Teruel, Espagne).* Note (*) de MM. **Miguel Crusafont Pairo, Jean-Louis Hartenberger** et **Émile Heintz**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les premières fouilles du nouveau gisement de Mammifères fossiles de La Puebla de Valverde ont livré un abondant matériel paléontologique. La composition de la faune indique un âge villafranchien très voisin ou identique à celui du gisement de Sénèze (Haute-Loire, France).

Les gisements de Mammifères fossiles d'âge villafranchien sont d'un grand intérêt pour la Paléontologie car ces couches, qui marquent le début du Quaternaire, sont contemporaines des premiers *Hominidæ*. Le nombre de gisements connus de cet âge reste encore assez restreint. Citons pour l'Europe les deux célèbres gisements du Valdarno et de Leffe en Italie, de Tegelen-sur-Meuse dans les Pays-Bas, des Crags Anglais en Grande-Bretagne. En France nous connaissons les gisements de Perrier (Puy-de-Dôme), de Sénèze (Haute-Loire), de Saint-Vallier (Drôme). Jusqu'à cette date l'Espagne ne comptait que le seul gisement de Villaroya (Logroño). Le gisement de la Puebla de Valverde, grâce à sa richesse, vient donc s'inscrire à la suite de ces localités.

Les fossiles sont inclus dans une brèche à ciment calcaire enrobant des. galets de taille variable, provenant de terrains jurassiques avoisinants Suivant les endroits la gangue peut être dure et dans ce cas elle fournit des fossiles parfaitement conservés ou bien tendre et friable par suite d'une altération : les fossiles sont alors partiellement détériorés; elle renferme en très faible abondance un Gastéropode terrestre du genre *Helicella* ([1]) connu du Pliocène à nos jours.

L'analyse ([2]) de la gangue a donné les résultats suivants :

— fraction calcaire : 58,1 %;

— fraction sableuse : 27,2 %;

— fraction argileuse : 14,7 %.

La fraction sableuse comprend essentiellement du quartz et très peu de feldspath. Les grains de quartz se répartissent d'après leur taille en deux lots : le premier correspond aux grains de diamètre compris entre 0,25 et 0,50 mm; ils sont peu abondants; le deuxième renferme les grains de 0,16 à 0,25 mm et constitue la partie la plus abondante du quartz. Le premier lot comporte un fort pourcentage de grains éolisés du type rond-mat (Cailleux); il établit donc de façon certaine l'apport éolien lors de la sédimentation.

Les grains de quartz, dont la taille se situe aux environs de 0,25 mm, présentent souvent une couleur rose due aux traces d'oxyde de fer. Ils témoignent de leur origine miocène, formation qui est bien développée dans le bassin de Calatayud-Teruel.

Les fossiles sont distribués de façon clairsemée sur toute l'étendue du gisement (longueur de front de 150 m) mais présentent de place en place de fortes concentrations formant de vétitables accumulations où les os gisent pêle-mêle. En général les diverses pièces squelettiques se présentent isolément, mais il n'est pas rare cependant de trouver plusieurs os en connexion anatomique. Les fossiles ne présentent pas de traces d'usure qui témoigneraient d'un long transport par les eaux. Plus de la moitié des os longs extraits de la gangue dure étaient fracturés avant fossilisation et si l'on considère les tibias d'*Equus stenonis*, on constate que sur 35 exemplaires récoltés un seul est entier.

Sur les os on ne relève pas de traces dues à l'action des Porc-épics.

Dans l'état actuel du matériel la composition de la faune s'établit comme suit :

*Vulpes alopecoides* Del Camp.; *Nyctereutes megamastoides* Pom.; *Ursus etruscus* Cuv.; *Hyaena perrieri* Croiz. et Job.; *Lynx issiodorensis* Croiz. et Job.; *Megantereon megantereon* Croiz. et Job.; *Homotherium crenatidens* Fab.; *Elephas meridionalis* Nesti.; *Rhinoceros* (*Dicerorhinus*) *etruscus* Falc.; *Equus stenonis* Cocchi; *Euctenoceros senezensis* Dep.; *Cervus ramosus* Croiz. et Job.; *Cervus* sp.; *Gazella borbonica* Dep.; Cf. *Gazellospira torticornis* Aymard; Cf. *Nemorhœdus meneghinii* (Rut.); *Parapodemus* sp. ($M_2$ de la taille de *coronensis*) Schaub; Oiseau indéterminé.

Deux espèces prédominent très nettement. Ce sont : *Equus stenonis* et *Gazella borbonica*. Les *Bovidæ* et *Cervidæ* présentent une fréquence de loin inférieure aux deux premières espèces citées. *Rhinoceros etruscus* est rare et plus encore *Elephas meridionalis*.

Les Carnassiers, nombreux en espèces, sont comme d'habitude représentés par un assez faible nombre d'exemplaires.

Les lavages et tamisages n'ont fourni que trois échantillons appartenant à des Rongeurs : deux incisives et une deuxième molaire supérieure très usée. C'est cette dernière que nous rapportons au genre *Parapodemus*.

La présence en particulier d'*Elephas meridionalis* et d'*Equus stenonis*, ainsi que l'ensemble des Carnassiers et Artiodactyles, confèrent à cette faune un âge villafranchien. Comparé au gisement villafranchien de Villaroya (Logroño, Espagne) il apparaît indubitablement plus récent. Il suffit en effet de rappeler que ce dernier gisement a livré *Mastodon* sp. et *Hipparion crusafonti* dont les équivalents, à la Puebla de Valverde, sont respectivement *Elephas meridionalis* et *Equus stenonis*.

Toutes les espèces de Carnassiers de notre gisement existent déjà à Villaroya. Il semble donc qu'il n'y a pas eu renouvellement de la faune des Carnassiers entre la Puebla de Valverde et Villaroya.

Dans l'état actuel des documents nous considérons que le gisement de La Puebla de Valverde est légèrement plus récent que celui de Saint-Vallier (Drôme, France) et sensiblement de même âge que celui de Sénèze (Haute-Loire, France).

Il est intéressant de signaler qu'à Saint-Vallier les espèces prédominantes sont *Equus stenonis* et *Cervus philisi* et non *Gazella borbonica* qui n'est que très faiblement représentée. Il y a donc entre Saint-Vallier et La Puebla de Valverde non seulement une différence d'âge, mais aussi une différence de biotope.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) Déterminé par P. Calas, B. R. G. M., Paris.

(2) Analyse effectuée par Galopim de Carvalho.

OCÉANOGRAPHIE. — *Au sujet de l'indicatrice de diffusion des eaux de mer.* Note (*) de MM. **Alexandre Ivanoff** et **André Morel**, présentée par M. Jean Coulomb.

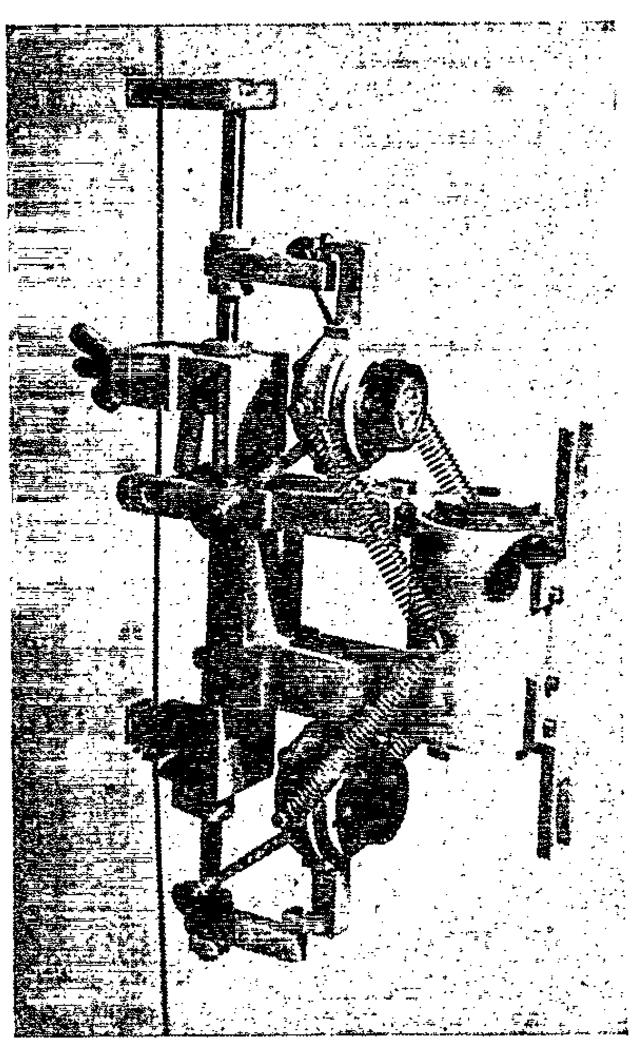
Un dispositif de prélèvement permet d'introduire des échantillons d'eau de mer dans un gonio-diffusiomètre sans transvasements. On a mesuré le coefficient de diffusion des eaux côtières et des eaux du large, dans la région de Roscoff et dans celle de Villefranche-sur-Mer, dans des directions faisant un angle compris entre 30 et 150° avec celle du faisceau incident, pour $\lambda = 546$ mμ. L'indicatrice de diffusion varie peu d'une eau de mer à une autre. Elle ne devient moins dissymétrique que lorsque les eaux sont limpides au point que la diffusion moléculaire cesse d'être négligeable.

La photographie n° 1 représente le dispositif de prélèvement utilisé. Le corps cylindrique qu'on voit à droite renferme une cellule en verre de 22 mm de diamètre sur 65 mm de hauteur. Le messager envoyé le long du câble libère les deux couvercles qui, sous l'action des ressorts, ferment cette cellule. Le dispositif étant remonté à bord, un mécanisme approprié permet de verrouiller les deux extrémités de la cellule en verre. On la sort ensuite de son logement (photographie n° 2), et on l'introduit directement dans un gonio-diffusiomètre Wippler et Scheibling, sans qu'aucun transvasement risquant de contaminer l'échantillon ait été nécessaire, ce qui n'est pas absolument indispensable dans le cas d'eaux relativement troubles comme celles de la Manche, mais le devient dans le cas des eaux océaniques très limpides. L'échantillon étant en place dans le gonio-diffusiomètre, il est en général nécessaire d'attendre avant de commencer les mesures. La section du faisceau lumineux n'est en effet que de $2 \times 10$ mm et toute particule de dimensions exceptionnelles par rapport à celles des autres, pénétrant dans le volume diffusant, entraîne des réponses désordonnées du récepteur. Les mesures ne sont donc possibles qu'après sédimentation des plus grosses particules, et c'est dans ces conditions qu'ont été obtenus les résultats exposés ci-dessous.

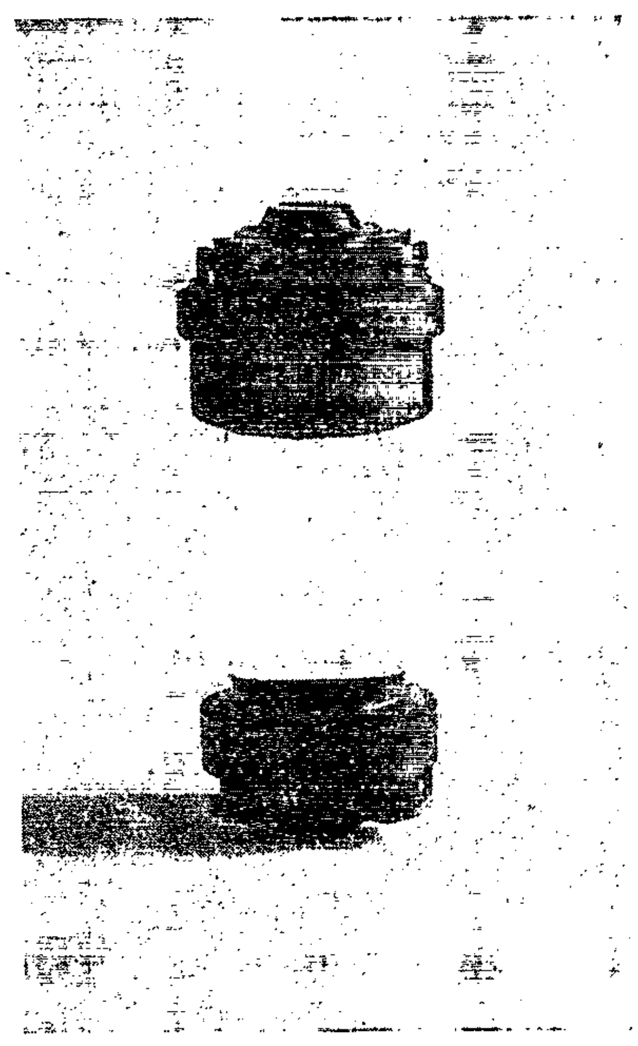
La figure montre, pour des directions faisant un angle compris entre 30 et 150° avec celle du faisceau incident (limites imposées par le gonio-diffusiomètre Wippler et Scheibling) et pour $\lambda = 546$ mμ (raie verte du mercure), les six indicatrices de diffusion les plus caractéristiques parmi toutes celles obtenues. Les échantillons 1 et 3 ont été prélevés à 25 nautiques au large du cap Ferrat (respectivement à 800 et à 30 m de profondeur), l'échantillon 2 à 15 nautiques au large du cap Ferrat (à 400 m de profondeur), et l'échantillon 5 dans la baie de Beaulieu (à 25 m de profondeur). Ce dernier échantillon est parmi les plus troubles que nous ayons rencontrés dans la région de Villefranche-sur-Mer. Quant aux échantillons 4 et 6, ils sont respectivement le plus limpide et le plus trouble parmi tous ceux

recueillis dans la région de Roscoff, le 4 ayant été prélevé à 8 nautiques au large de l'île de Batz, et le 6 en surface, sur la plage, devant la Station biologique.

Les coefficients de diffusion, portés en ordonnées suivant une échelle logarithmique, sont considérés en valeur relative : comme on s'intéresse surtout à la forme des courbes, on les a toutes fait passer par un même point pour un angle de diffusion égal à 90°. Toutefois on indique dans le tableau le rapport $r$ des coefficients de diffusion (pour $\lambda = 546$ mμ)



Photographie n° 1.

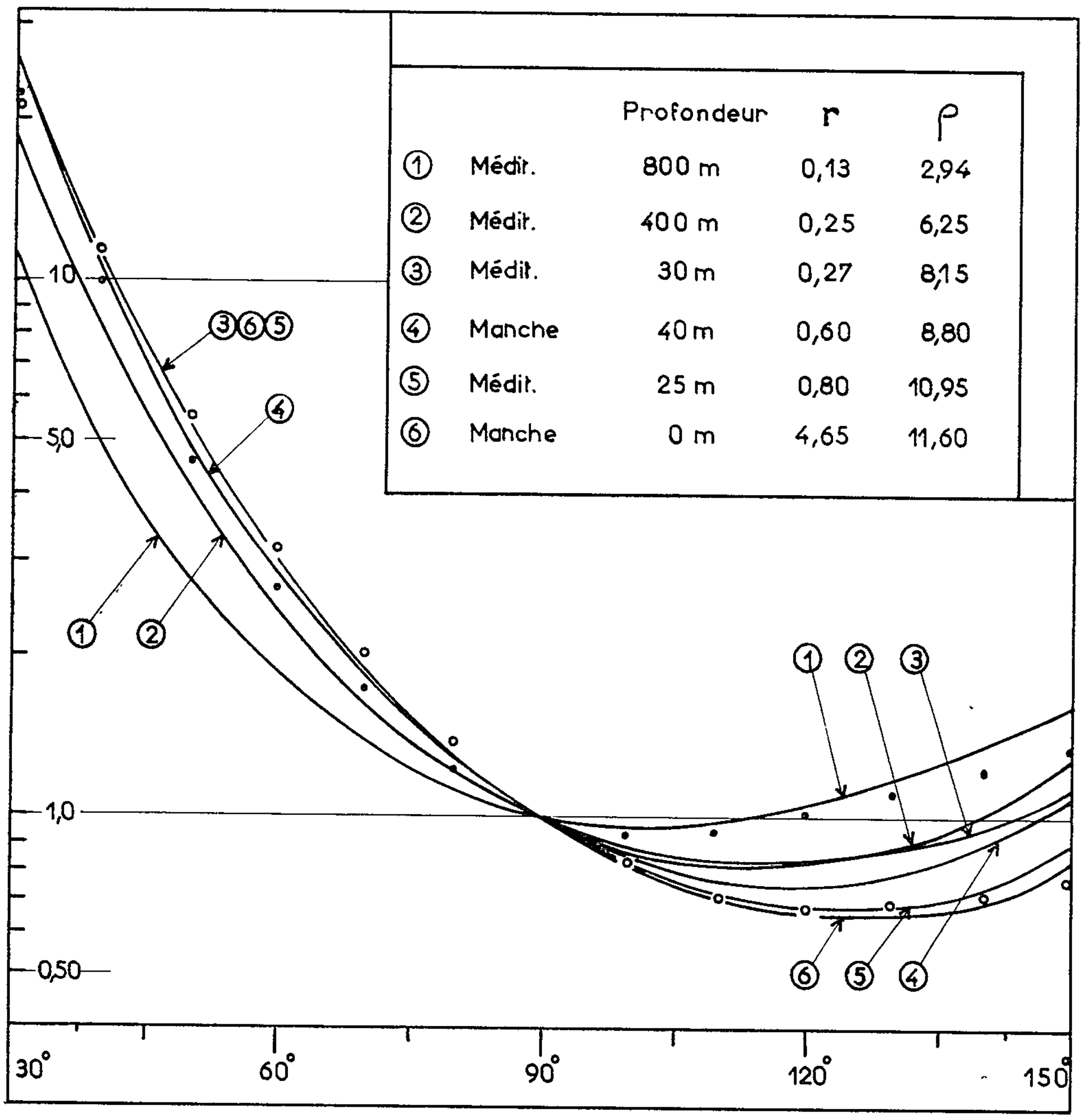


Photographie n° 2.

de l'échantillon considéré et du benzène, à 90°. Il est rappelé que ce rapport est de l'ordre de 0,07 pour l'eau optiquement pure, c'est-à-dire telle que seule la diffusion moléculaire intervient. On donne également dans le tableau le rapport $\rho$ des coefficients de diffusion correspondant à 45 et à 135°, égal à 1 dans le cas de la diffusion moléculaire, et pouvant servir à caractériser la dissymétrie de l'indicatrice.

A titre comparatif, on a de plus représenté sur la figure par des points blancs et noirs les résultats obtenus par J. E. Tyler [1] en Californie à l'aide d'un gonio-diffusiomètre fonctionnant *in situ*, respectivement dans les eaux côtières de la baie de San Pedro et à 40 nautiques au large. Quant aux résultats obtenus, *in situ* également, par N. G. Jerlov [2] entre Madère et Gibraltar, ils se rapprochent de ceux correspondant à nos échantillons 3, 4, 5 et 6 pour les angles inférieurs à 90°, mais par contre de ceux correspondant à notre échantillon 1 pour les angles supérieurs à 90°.

La forme de l'indicatrice de diffusion est pratiquement la même pour les échantillons 6 et 5, bien que $r$ varie de 4,65 à 0,80, et que l'un de ces échantillons provienne de la Manche tandis que l'autre provienne de la Méditerranée. Pour les échantillons 4 et 3 la diffusion à des angles supérieurs à 90° prend une importance relative plus grande (ce qui se traduit par une diminution de $\rho$), tandis que l'angle pour lequel le coefficient




de diffusion est minimal, supérieur à 120° pour les échantillons 6 et 5, est compris entre 105 et 120° pour les échantillons 4 et 3. L'importance relative de la diffusion aux angles inférieurs à 90° ne commence à décroître légèrement que pour l'échantillon 2, pour lequel $r = 0,25$ est moins de quatre fois plus grand que pour l'eau optiquement pure. C'est pour les échantillons 2 et 1, dont les coefficients de diffusion à 90° ne varient pourtant que dans un rapport de 2, que l'indicatrice de diffusion change le plus, $\rho$ étant plus de deux fois plus faible pour l'échantillon 1 que pour l'échantillon 2.

Pour l'échantillon 1 on a $r = 0,13$, autrement dit la diffusion moléculaire devient aussi importante que celle par les particules en suspension (du moins à 90°). Il semblerait donc que l'indicatrice de diffusion des eaux de mer, peu variable tant que $r$ est supérieur à 0,3 (auquel cas $\rho$ est en gros de l'ordre de 10), ne devienne moins dissymétrique que pour les eaux extrêmement limpides, pour lesquelles $\rho$ diminue rapidement et peut devenir inférieur à 3.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. E. TYLER, *Limnol. Oceanogr.*, 6, 1961, p. 451-456.

(2) N. G. JERLOV, *Medd. Oceanogr. Inst. Göteborg*, 30, 1961, p. 1-40.

*(Laboratoire d'Océanographie physique de la Faculté des Sciences de Paris.)*

MYCOLOGIE. — *La reproduction sexuelle de divers* Leptosphæria *sur un milieu semi-synthétique.* Note (*) de M. **Louis Lacoste**, présentée par M. Roger Heim.

La reproduction sexuelle de 13 espèces de *Leptosphæria* a été obtenue sur un milieu semi-synthétique constitué de cellulose, comme seule source de carbone, de divers éléments minéraux et de vitamines : aneurine ou biotine selon les cas. Ce milieu représente une étape dans l'élaboration d'un milieu synthétique susceptible d'induire la fructification de ces ascomycètes.

Dans une Note précédente, nous avons indiqué que *Leptosphæria rusci* manifestait [1] une active reproduction sexuelle sur un milieu semi-synthétique dans lequel la source de carbone était constituée par de la cellulose. Récemment [2], sur un substrat nutritif de même nature, *Leptosphæria typharum* nous a donné des périthèces, des pycnides, et de plus des fructifications mixtes sexuelles et asexuelles.

Au cours de l'étude des facteurs induisant la fructification sexuelle chez un certain nombre d'espèces de *Leptosphæria* sensu Cesati et de Notaris, nous avons été conduit à généraliser l'emploi de ce milieu semi-synthétique. Il nous a paru constituer une utile transition entre les milieux naturels qui nous ont permis de définir l'action des facteurs physiques sur la reproduction [3] et les milieux synthétiques qui seuls permettent de saisir l'apport dû à la variation de chaque facteur chimique sur la vie des organismes étudiés.

Notre milieu de culture présentait la constitution suivante :

*Eau :* 1000 ml;

*Source de carbone :* cellulose sous forme de papier filtre (de la firme Macherey et Nagel; n° *dd*) lavé deux fois à l'acide fluorhydrique et à l'acide chlorhydrique;

*Source d'azote :* $KNO_3$, 0,360 g;

*Éléments minéraux :* $KH_2PO_4$, 1,6 g; $Ca(PO_4H_2)_2$, $2H_2O$, 0,8 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,5 g; $MnSO_4$, $1H_2O$, 0,02 g; $ZnSO_4$, $7H_2O$, 0,02 g; $CuSO_4$, $5H_2O$, 0,01 g;

*Facteur de croissance :* aneurine, 100 μg;

*Gélose :* 20 g.

Ce milieu était réparti dans des tubes à essais de 200×25 mm, à raison de 20 ml par tube, et stérilisé à 110°C pendant 20 mn. Le pH était réglé à 5,5 avant la stérilisation.

Comme témoin, j'ai entrepris une série de cultures sur le même milieu, mais dépourvu de cellulose et par suite sans source de carbone.

A l'expérience, la fraction « éléments minéraux » constituée comme ci-dessus est apparue défavorable pour quelques espèces. Une dilution de moitié a permis, par contre, d'éviter l'effet de la surcharge minérale et a convenu parfaitement dans tous les cas.

Nous avons ensemencé sur le milieu ainsi rectifié les diverses espèces déjà cultivées sur milieu naturel ([3]), en y ajoutant toutefois deux souches nouvellement isolées : *L. eustomoides* Sacc., *L. nigrans* (Desm.) Ces. et de Not. Les cultures étaient placées dans les conditions physiques d'éclairement et de température précédemment définies. L'éclairement de l'ordre de 500 lx était réparti selon un rythme de 12 h de lumière et de 12 h d'obscurité. Toutes les espèces furent étudiées à 18°C, sauf *L. acuta*, *L. luctuosa*, *L. eustomoides*, *L. nigrans* qui, placés dans une enceinte réglée à 10°C, fructifient mieux ou même uniquement à cette basse température.

Dans le tableau I, nous avons résumé nos résultats en indiquant le temps nécessaire à l'apparition des premiers périthèces mûrs sur milieux naturels (hôte stérilisé), d'une part, et semi-synthétique d'autre part.

TABLEAU I.

Légende : *a*. Fructification faible, +; moyenne, ++; abondante, +++.
*b*. Le temps de fructification est exprimé en jours.

| | Milieux naturels. | Milieux synthétiques. | |
|---|---|---|---|
| Espèces. | Temps de fructification. | Temps de fructification. | Fréquence des perithèces. |
| *L. michotii* | 13 | 20 | ++ |
| *L. rusci* | 12 | 18 | ++ |
| *L. acuta* | 32 | 40-60 | ++ |
| *L. maculans* | 15 | – | 0 |
| *L. ampelina* | 26 | 24-30 | +++ |
| *L. equiseti* | 13 | – | 0 |
| *L. microscopica* | 12 | 16 | ++ |
| *L. macrochloæ* | 18 | 40 | + |
| *L. typhæ* | 12 | 13 | +++ |
| *L. typharum* | 13 | 15 | +++ |
| *L. luctuosa* | 15 | 20 | ++ |
| *L. fuckelii* | 15 | 20 | ++ |
| *L. culmifraga* | 17 | 25 | ++ |
| *L. eustomoides* | 15 | 16 | +++ |
| *L. nigrans* | 20 | 20 | ++ |

A partir de ces recherches on peut noter les observations suivantes :

1° Alors que la croissance s'est avérée nulle ou infime sur le milieu dépourvu de cellulose, l'apport de cette substance fournissant du carbone permet le développement des 15 espèces étudiées. Ceci permettrait de déduire que ces champignons hydrolysent la cellulose. Nous nous proposons d'éprouver l'activité cellulolytique en comparaison avec des organismes connus comme agents actifs de la dégradation de ce polyholoside.

2° En plus du développement mycélien, j'ai obtenu la reproduction sexuelle chez 13 espèces sur les 15 étudiées.

Le choix de la cellulose comme source de carbone découle de l'étude effectuée sur substrat naturel. Le végétal, hôte de nos *Leptosphæria*, toujours choisi à l'état sénescent ou mort, par suite bien souvent réduit en partie à l'état de tissus cellulosiques, servait de milieu de culture après stérilisation. Cependant la comparaison entre ce milieu naturel et le milieu constitué de cellulose met en évidence une différence notable. Le temps de fructification s'avère ordinairement plus long sur le milieu semi-synthétique. L'absence de glucides solubles les premiers jours de culture peut expliquer ce fait. Ce temps de fructification serait d'autant plus long que l'espèce fongique serait moins cellulolytique, et plus réduit sur les fragments végétaux qui contiendraient encore des traces de glucides solubles.

Turian en 1955 [(1), (2)] a signalé avoir obtenu la reproduction sexuelle chez *Chætomium indicum* Corda (ex. *Chætomella horrida*) sur un milieu également constitué de cellulose, de sels minéraux et d'extraits de levure. Or les *Chætomium* sont connus comme agents actifs de la dégradation de ce polyholoside. Cette comparaison apporte un argument de plus en faveur de la décomposition de la cellulose par les *Leptosphæria*. L'hydrolyse lente mais continue de cette substance permettrait de fournir au champignon à chaque instant de son développement la quantité nécessaire de carbone et éviterait la surcharge glucidique qui conduit souvent à la stérilité des cultures.

3° Peut-on cependant rapporter l'action bénéfique de cette substance sur la reproduction de ces ascomycètes à son seul rôle de fournisseur d'éléments carbonés ? Ne resterait-il pas des traces de substances de croissance dans ce produit d'origine biologique, malgré les traitements chimiques subis ? Dans notre expérimentation il convient de noter qu'à de rares exceptions près, il a fallu fournir de l'aneurine, et que l'action de cette vitamine s'est fait sentir à la fois sur le développement du mycélium et sur le nombre des périthèces produits. Dans deux cas seulement l'aneurine fournie a dû être remplacée par de la biotine (5 μg/l), chez *L. typhæ* et *L. culmifraga*. Ceci semblerait indiquer que la cellulose utilisée est dépourvue de cette dernière vitamine ou n'en fournit pas assez à ces organismes incapables d'assurer toute leur synthèse.

4° Enfin deux espèces seulement, *L. équiseti* et *L. maculans* n'ont pas produit de périthèces, malgré le remplacement de l'aneurine, par de la biotine, de l'inositol ou de la pyridoxine. Par contre, en présence d'aneurine et des autres vitamines ces deux souches ont donné une abondante production de pycnides. On peut donc en déduire qu'elles présentent une assez grande activité cellulolytique, mais que leur mécanisme reproducteur est soumis à d'autres exigences que nous n'avons pas encore pu préciser.

*En conclusion*, il convient de retenir que ce milieu semi-synthétique, contenant de la cellulose, permet d'obtenir la fructification sexuelle de

13 espèces de *Leptosphæria* sensu lato et qu'il constitue une étape importante au cours de l'élaboration d'un milieu synthétique. L'hypothèse de l'hydrolyse lente mais continue de la cellulose, fournissant peu à peu les glucides, nous amène à penser que la reproduction sexuelle des *Leptosphæria* pourrait être obtenue par la fourniture à dose faible et renouvelée d'hexoses, à condition toutefois de déterminer simultanément pour chaque espèce ses besoins particuliers en facteurs de croissance.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) L. LACOSTE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3698.
(2) L. LACOSTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4272.
(3) L. LACOSTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2668.
(4) G. TURIAN, *Phytopathol. Z.*, 23, 1955, p. 113-120.
(5) G. TURIAN, *Phytopathol. Z.*, 33, 1958, p. 147-152.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action comparée de la kinétine sur le mouvement libérien du* $^{36}Cl$ *et du* $^{32}P$. Note (*) de M. **Michel Penot**, présentée par M. René Souèges.

Le transport à distance, induit par l'apport de kinétine, est étudié avec du $^{36}Cl$ et du $^{32}P$. Alors que les résultats témoignent d'une activation très nette du mouvement des phosphates, aucune stimulation n'apparaît, dans le cas du chlore, liée à la présence de kinétine. Ce fait confirme l'idée qu'il existe une certaine spécificité d'appel, à l'égard des molécules.

Le transport à distance de substances alimentaires est conditionné par la puissance attractive de l'organe récepteur d'où émane l'appel [7]. D'autre part, on a pu montrer que des substances comme la kinétine ou les auxines sont capables d'induire un déplacement orienté des molécules vers les zones traitées, comme cela ressort des travaux récents [Thimann et coll. [9], Mothes [4], Osborne [5], Booth et coll. [1], Penot [8]]. De plus, l'action positive de la kinétine peut se manifester à l'égard de molécules diverses, même vis-à-vis d'un acide aminé non protéosynthétisable tel l'acide α-aminoisobutyrique [Engelbrecht [3]].

Pour cette raison, on peut se demander si l'action positive de la kinétine, et plus particulièrement la puissance d'appel d'un organe, peut se manifester indifféremment à l'égard de tout corps introduit dans la plante et susceptible de circuler par le phloème. C'est pourquoi nous avons étudié l'action de la kinétine sur la mobilisation du chlore, en raison de son rôle physiologique apparemment négligeable et de sa mobilité phloémienne montrée par Bukovac et Wittwer [2]; on compare avec les résultats obtenus dans le cas du phosphore.

Les radioéléments ($NaH_2PO_4$ ou NaCl) sont fournis pendant 2 h, au niveau du limbe, en quantité faible, de façon à induire un transport par le phloème [6]. Les apports de kinétine sont faits au niveau des zones réceptrices, par dépôt de 12 μl de solution à 20 mg/l.

1. *Migration vers une zone intrafoliaire traitée à la kinétine.* — La migration du chlore, à l'intérieur du limbe, est observée sur des feuilles de *Pelargonium*, selon que le pôle opposé à la zone d'apport du Cl* est traité à la kinétine ou non.

Les résultats obtenus montrent que la présence de kinétine ne stimule pas les migrations de chlore vers les zones traitées (*fig.* 1).

Par contre, les activités mesurées en cas d'apport de P*, témoignent d'une activation des mouvements de phosphore, en présence de kinétine (tableau I).

2. *Migration à distance vers une feuille traitée à la kinétine.* — Sur des rameaux de *Tradescantia viridis*, portant deux feuilles, la feuille supérieure est alimentée en kinétine, tandis que la feuille inférieure reçoit la solution de radioélément.

TABLEAU I.

Pelargonium zonale : *Transport de* $Cl^*$ *et de* $P^*$,
*vers une zone intrafoliaire, après apport de kinétine.*
Activités en coups par minute.

| | Apport d'eau. | Apport de kinétine. | Nombre de mesures. |
|---|---|---|---|
| Chlore............... | 896 (± 330) | 687 (± 239) | 18 |
| Phosphore........... | 215 (± 93) (*) | 557 (± 270) (*) | 20 |

Entre parenthèses, la valeur de l'écart-type.
(*) Résultats significatifs pour P = 0,01.

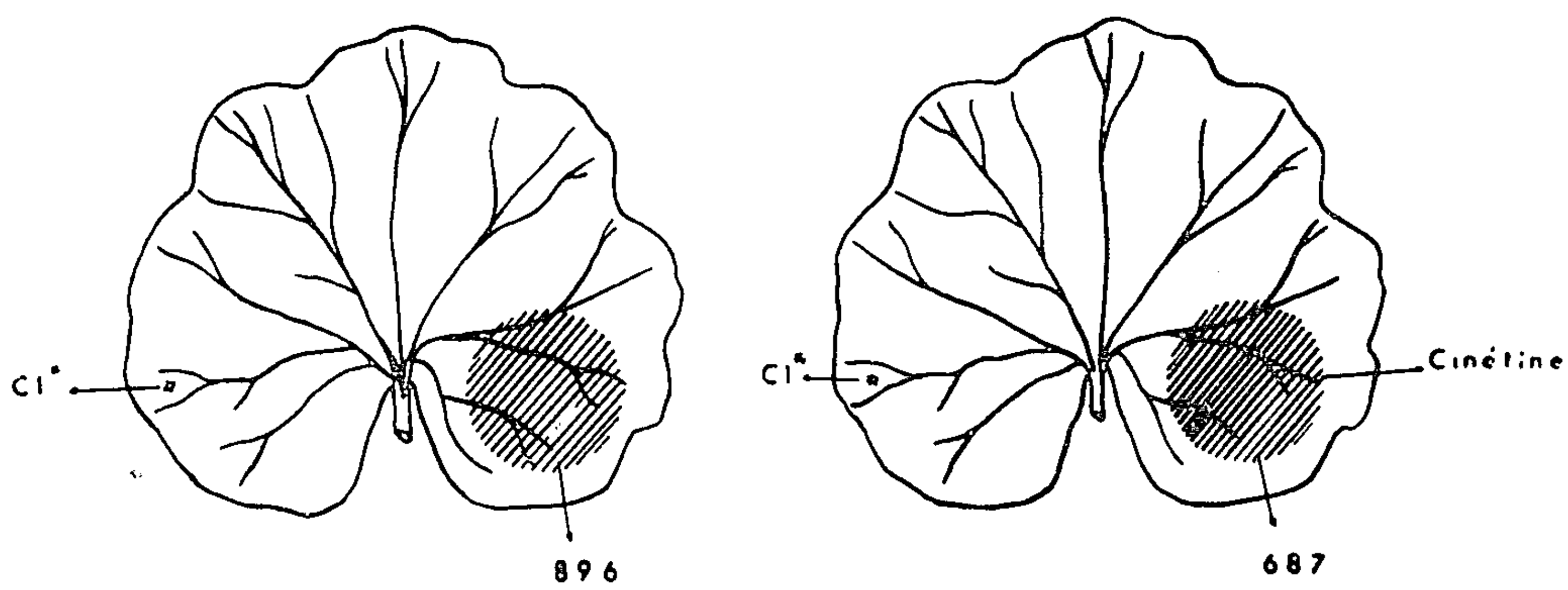



Fig. 1. — Migration de Cl* à l'intérieur d'une feuille de *Pelargonium*, après apport de kinétine.

Après une migration de 4 jours, les activités sont mesurées au niveau de la feuille supérieure (tableau II).

TABLEAU II.

Tradescantia viridis : *Action de la kinétine*
*sur le transport de* $Cl^*$ *et de* $P^*$, *vers une feuille.*
Activités en coups par minute pour 100 mg.

| | Apport d'eau. | Apport de kinétine. | % d'augmentation. | Nombre de mesures. |
|---|---|---|---|---|
| Chlore......... | 346 (± 160) | 317 (± 147) | 0 | 10 |
| Phosphore..... | 679 (± 290) (*) | 1170 (± 370) (*) | + 72 | 10 |

Entre parenthèses, la valeur de l'écart-type.
(*) Résultats significatifs pour P = 0,01.

Les résultats obtenus montrent bien l'aspect négatif de l'action de la kinétine à l'égard du transport du chlore, alors que, conformément aux résultats déjà énoncés ([8]), les déplacements de phosphore se trouvent stimulés par le traitement à la kinétine.

3. *Migration vers un bourgeon.* — Sur des rameaux de *Tradescantia viridis*, la feuille donatrice est alimentée en radioélément et les activités sont mesurées, après une migration de 1 à 4 jours, au niveau du bourgeon terminal dont la puissance d'appel a été augmentée par le traitement à la kinétine.

Ici encore, les résultats obtenus avec le chlore ne mettent pas en évidence une action stimulatrice de la kinétine, telle qu'elle apparaît dans le cas d'une migration de phosphore (tableau III).

TABLEAU III.

Tradescantia viridis : *Action de la kinétine sur le transport de chlore et de phosphore vers un bourgeon.*
Activités en coups par minute pour 100 mg.

| | Chlore. | | Phosphore. | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 jour. | 4 jours. | 1 jour. | 4 jours. |
| Apport d'eau | 102 (± 39) | 386 (± 157) | 74 (± 33) | 500 (± 158) (*) |
| Apport de kinétine | 101 (± 50) | 397 (± 131) | 141 (± 82) | 938 (± 419) (*) |
| % d'augmentation | 0 | 0 | + 90 | + 87 |
| Nombre de mesures | 9 | 21 | 9 | 16 |

Entre parenthèses, la valeur de l'écart-type.
(*) Résultats significatifs pour 0,01.

*En résumé*, on peut dire que les déplacements de Cl* ne peuvent être stimulés vers une zone réceptrice, même après que celle-ci ait été traitée à la kinétine dont l'action positive, à l'égard du P* et de différentes substances, a été montrée antérieurement. On peut donc conclure qu'il existe une certaine spécificité d'appel et que, malgré la mobilité du chlore dans la plante, ses déplacements ne peuvent être stimulés par les actions qui sont connues pour créer les appels.

(*) Séance du 2 mars 1964.


(1) A. BOOTH, MOORBY, DAVIES, JONES et WAREING, *Nature*, 194, 1962, p. 204.
(2) M. BUKOVAC et WITTWER, *Plant Phys.*, 32, 1957, p. 428.
(3) L. ENGELBRECHT, *Flora*, 150, 1961, p. 73-86.
(4) K. MOTHES, *Ber. dtsch. Bot. Ges.*, 74, 1961, p. 24-41.
(5) D. OSBORNE, *4th Int. Conf. Plant Growth Regulation*, Iowa, 1961.
(6) M. PENOT, *Rev. gén. de Bot.*, 63, 1956, p. 545-550.
(7) M. PENOT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2105.
(8) P. PENOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 488.
(9) K. V. THIMANN et M. LALORAYA, *Phys. Plant.*, 13, 1960, p. 165-178.


(*Institut de Botanique de Strasbourg*).

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Régulation des enzymes de biosynthèse de l'uracile chez la levure.* Note (*) de M. **François Lacroute**, présentée par M. Roger Gautheret.

La mesure des activités enzymatiques de mutants bloqués à des étapes différentes de la chaîne de synthèse de l'uracile permet de montrer que la première enzyme de la chaîne est soumise à un mécanisme de répression alors que trois des enzymes suivantes sont soumises à un mécanisme d'induction. Par ailleurs, pour deux de ces dernières l'activité enzymatique de l'homozygote est double de celle de l'hétérozygote, que ce soit en conditions d'induction ou non.

J'ai mesuré les activités de quatre enzymes de la chaîne de biosynthèse de l'uracile : l'aspartique transcarbamylase (ATCase), la dihydroorotase (DHOase), la dihydroorotique déhydrogénase (DHO dehase) et l'orotidine 5-phosphate décarboxylase (OMP decase). Les méthodes ont été adaptées de celles utilisées pour *Escherichia coli* ([1]). La seule différence importante est que la DHO dehase a été dosée en utilisant le 2.6-dichlorophénol-indophénol comme accepteur à la place de DPN. Les mesures des activités obtenues pour la DHO dehase et l'OMP decase sont précises, par contre celles de l'ATCase et de la DHOase restent encore imprécises.

On connaît quatre gènes qui contrôlent la synthèse de l'uracile chez la levure ([2]). J'ai étudié des mutants haploïdes appartenant à chacun de ces quatre loci et la souche sauvage à partir de laquelle ils ont été obtenus. La souche sauvage a été cultivée en milieu minimal et les souches mutantes dans le même milieu supplémenté par une faible quantité d'uracile. Les prélèvements ont été faits lorsque la croissance s'était arrêtée par suite de la disparition de l'uracile du milieu de culture. Les résultats des dosages enzymatiques sont donnés dans le tableau I. On remarque l'emplacement des blocs enzymatiques pour $ur_1$, $ur_2$, $ur_3$ et $ur_4$ qui manquent respectivement d'activité pour la DHO dehase, l'ATCase, l'OMP decase et la DHOase. En ce qui concerne $ur_4$ la démonstration du bloc enzymatique est moins sûre car le dosage de la DHOase est rendu très imprécis par l'accumulation d'acide uréidosuccinique par ce mutant.

Tableau I.

*Activités enzymatiques chez les mutants haploïdes ur.*

| | + | $ur_2$. | $ur_4$. | $ur_1$. | $ur_3$. |
|---|---|---|---|---|---|
| Aspartique transcarbamylase | 41 | 0 | 145 | 123 | 151 |
| Dihydroorotase | 4 | 4 | 0 | 56 | 37 |
| Dihydroorotique déhydrogénase | 5 | 4 | 4 | 0 | 42 |
| Orotidine 5-phosphate décarboxylase | 5 | 4 | 5 | 26 | 0 |

Les activités enzymatiques sont données en millimicromoles de substrat transformé par milligramme de protéine et par minute.

Dans la chaîne métabolique de la synthèse de l'uracile les gênes *ur* se placent donc ainsi :

Carbamyl phosphate + aspartate

$$\xrightarrow[\text{ATCase}]{ur_2} \text{acide uréidosuccinique} \xrightarrow[\text{DHOase}]{ur_4} \text{acide dihydroorotique}$$

$$\xrightarrow[\text{DHO dehase}]{ur_1} \text{acide orotique} \rightarrow \text{orotidine 5-phosphate} \xrightarrow[\text{OMP decase}]{ur_3} \text{uridine 5-phosphate.}$$

Il ressort de l'examen du tableau I que chez les mutants *ur* certaines activités des enzymes de la chaîne augmentent significativement. Toute augmentation peut *a priori* être due, soit à une diminution d'un effet de répression, soit à une induction enzymatique.

Pour l'ATCase les résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'une répression par un produit terminal : en effet, les trois mutants bloqués à une autre étape de la chaîne montrent une augmentation de l'activité de cette enzyme. Cela est renforcé par le fait que les mutants $FU_2^r$ dont l'ATCase a perdu la sensibilité au rétrocontrôle par l'UTP montrent une activité très faible. On peut attribuer cette faible activité à une très forte répression due à l'accumulation du produit terminal, et non à une activité moindre par molécule d'enzyme; en effet, si l'on empêche la production d'uracile par l'introduction du bloc $ur_3$ dans ces mutants, les souches $FU_2^r$ $ur_3$ obtenues ont un aussi fort niveau d'activité de l'ATCase que le mutant $ur_3$ simple ([3]).

Par contre, pour la DHOase, la DHO dehase et l'OMP decase, l'hypothèse d'une répression par un produit terminal est totalement incompatible avec les résultats expérimentaux, et il faut faire appel à l'hypothèse de l'induction. On peut penser que la DHOase est induite par l'acide uréidosuccinique et que la DHO dehase et l'OMP decase sont induites par l'acide dihydroorotique. L'induction n'est pas totalement séquentielle comme le montre la forte activité de l'OMP decase chez le mutant $ur_1$. Pour éprouver l'hypothèse de l'induction j'ai mesuré l'activité de la DHO dehase chez un mutant double $ur_2$-$ur_3$. Le tableau II montre qu'un tel mutant à l'activité faible du mutant $ur_2$ et non l'activité forte du mutant $ur_3$. Comme chez les mutants $FU_2^r$ la chaîne produit plus d'uracile, les produits intermédiaires doivent probablement être présents en plus grande quantité et causer une induction. Or ces mutants ont effectivement une activité de la DHO dehase double de celle de la souche sauvage.

TABLEAU II.

*Abolition de l'induction chez un double mutant.*

| | —. | $ur_2$. | $ur_3$. | $ur_2$-$ur_3$. |
|---|---|---|---|---|
| Dihydroorotique déhydrogénase........ | 6.8 | 4.7 | 37.6 | 4.8 |

Les activités spécifiques sont données en millimicromoles de substrat transformé par milligramme de protéine et par minute.

Pour mieux comprendre le mécanisme de régulation de la synthèse de la DHO dehase et de l'OMP decase j'ai mesuré leurs activités chez le diploïde hétérozygote $ur_1/+$ et le diploïde hétérozygote $ur_3/+$. Ils ont dans chaque cas sensiblement la moitié de l'activité de l'homozygote sauvage pour l'enzyme en jeu. J'ai vérifié que $ur_1/+$ avait la même activité que $+/+$ pour l'OMP decase et que $ur_3/+$ avait la même activité que $+/+$ pour la DHO dehase. Par des croisements appropriés j'ai introduit un bloc *ur* à l'état homozygote dans des souches semblables pour le reste aux précédentes afin de pouvoir les mettre en état d'induction enzymatique. On peut voir dans le tableau III que le rapport de 50 % a été conservé.

TABLEAU III.

*Activités enzymatiques chez des hétérozygotes ur.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\frac{+}{+}$. | $\frac{ur_1}{+}$. | $\frac{+}{+}\frac{ur_3}{ur_3}$. | $\frac{ur_1}{+}\frac{ur_3}{ur_3}$. |
| Dihydroorotique déhydrogénase......... | 8,2 | 5,1 | 46,0 | 26,6-21,7(*) |
| | $\frac{+}{+}$. | $\frac{ur_3}{+}$. | $\frac{+}{+}\frac{ur_1}{ur_1}$. | $\frac{ur_3}{+}\frac{ur_1}{ur_1}$. |
| Orotidine 5-phosphate décarboxylase..... | 5,3 | 2,7 | 20,4 | 9,1-9,7(*) |

(*) Activités de deux souches obtenues indépendamment.

Les activités sont données en millimicromoles de substrat transformé par milligramme de protéine et par minute.

On peut donc affirmer que le mécanisme de régulation conduisant à l'induction enzymatique n'introduit aucune modification dans l'effet de dosage du gène. Cela est tout à fait en accord avec les théories de Jacob et Monod [4] sur la régulation enzymatique.

Comme j'ai pu obtenir des mutants de levure utilisant l'acide dihydroorotique similaires à ceux obtenus par G. Prévost sur le coprin [5], j'espère pouvoir éprouver directement l'hypothèse de l'induction de la DHO dehase et de l'OMP decase par ce produit.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) J. R. BECKWITH, A. B. PARDEE, R. AUSTRIAN et F. JACOB, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 618.

(2) *Carbondale Yeast Genetics Conference, Microbial Genetics Bulletin*, suppl. 19, 1961.

(3) F. LACROUTE et P. SLONIMSKI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2172.

(4) F. JACOB et J. MONOD, *Cold Spr. Harb. Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 193.

(5) G. PRÉVOST, *Thèse de doctorat*, Paris, 1963; *Ann. Sc. Natur. Bot.*, 12e série, 3, 1962.

(6) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Fondation Rockefeller au Laboratoire Génétique physiologique.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ENTOMOLOGIE. — *Modifications chimiques d'une sciure de bois de Peuplier sous l'action d'un Termitidé :* Microcerotermes edentatus (*Wasmann*). Note (*) de Mme **Jacqueline Kovoor**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

*Microcerotermes edentatus*, Termite sans Flagellés symbiotiques, attaque les polysaccharides du bois de Peuplier et semble modifier la lignine.

La digestion du bois par les Termites supérieurs reste encore mal connue. On sait cependant que cet aliment est attaqué, soit par le mycélium des *Termitomyces* se développant sur les meules de bois mâché faites par les Macrotermitinés, soit par des Bactéries cellulolytiques. Dans le cas des Termites champignonnistes, la digestion des parties de meules ingérées est finalement faite par des Bactéries du type *Ruminococcus*.

Étudiant le rôle de la flore intestinale des *Microcerotermes* (*M. edentatus*), nous avons été amenée à rechercher les variations pondérales des composants d'un bois ayant été partiellement consommé par ces Termites et mêlé aux excréments.

Les relations bois-Termites n'ont que rarement été l'objet d'une étude chimique approfondie. Les analyses publiées se réfèrent rarement aux matériaux ayant servi de nourriture aux Insectes. Les études d'Oshima ([1]) donnent quelques renseignements relatifs à l'évolution de la cellulose et des pentosanes dans un bois habité par des *Coptotermes*. Un Mémoire de Hungate ([2]) sur la nutrition de *Zootermopsis*, contient quelques bilans d'analyse de sciure de Pin, avant et après l'action, sur elle, de différents extraits intestinaux qui se révèleraient capables d'attaquer la cellulose et l'hémicellulose du bois. Enfin, les études récentes de Seifert ([3]), portant sur la dégradation du Pin et du Hêtre sous l'action de *Calotermes flavicollis*, ont retenu notre attention, car elles correspondent d'assez près aux recherches que nous-même avons entreprises il y a plus d'un an. Mais, les *Microcerotermes*, que nous étudions, diffèrent des espèces précédemment citées, par l'anatomie de leur tractus intestinal et par la flore microbienne qui pullule dans ses différents segments (ils ne possèdent pas de Flagellés symbiotiques).

Des *Microcerotermes*, ouvriers et soldats, furent enfermés, par groupes de 800 sujets environ, dans de petits cristallisoirs couverts d'un verre de montre, pendant deux mois (série A) et trois mois (série B), en présence d'une quantité connue de sable de Fontainebleau lavé et de sciure de Peuplier (*Populus virginiana*) de granulométrie définie. Une humidité importante fut maintenue dans les boîtes durant les essais par des additions successives d'eau distillée. A la fin des essais, après élimination des Termites, nous avons recueilli séparément le sable, la sciure (BF), et les constructions (C) et pesé exactement chaque portion. De la diminution du poids

du sable, nous avons déduit celui qui se trouvait associé (S) aux constructions. La perte de masse (PM) de la sciure due à la consommation des Termites peut être exprimée ainsi, en pour-cent de la sciure initiale (BI) :

$$PM = 100 \times \frac{BI - (BF + C - S)}{BI}.$$

La série A aboutit à une perte de masse de 8,4 % (moyenne de cinq échantillons); perte qui, au bout de trois mois, s'est élevée à 12,1 %. Nous avons réuni pour les déterminations chimiques, la sciure restante et les constructions broyées au mortier. Les échantillons ayant servi à réaliser les dosages-témoins et les essais ont été prélevés d'un même lot de sciure homogène provenant d'un même secteur de tronc de *Populus virginiana*.

Après extraction par le mélange alcool-benzène (selon la norme NF-B-51.014), la sciure, d'humidité connue, fut soumise aux déterminations suivantes : *teneur en lignine* (il s'agit en réalité de l'insoluble à l'acide sulfurique à 72 %, mesuré suivant la norme NF-T-12.014); *teneur en pentosanes* (*cf.* la norme NF-T-12.008); *teneur en matière minérale* exprimée d'après le poids des cendres quand la sciure a été calcinée à $425^{\circ} \pm 25$; *teneur en holocellulose* par un traitement au chlorite de sodium; *teneur en groupements méthoxyle* par la méthode de Vjeböck et Brecher. Nous avons également dosé les groupements méthoxyle de la lignine; enfin, la matière minérale ainsi que la lignine et les pentosanes résiduels furent déterminés dans l'holocellulose en vue de l'estimation de la cellulose par différence. Les mêmes dosages ont été effectués à partir des échantillons expérimentaux. Toutefois, le travail des Termites ayant amené la présence, dans la sciure expérimentale, d'une quantité assez importante de sable, nous avons éliminé celui-ci au cours des dosages dans les cas où cela était possible, dans les autres cas, nous nous sommes référée aux poids de cendres mesurés à partir de fractions aliquotes d'échantillon.

TABLEAU I.

*Résultats de l'analyse chimique de sciure de Peuplier habitée et partiellement ingérée par* Microcerotermes edentatus.

A : expérience durant deux mois; B : expérience durant trois mois.

| Séries. | Extrait alcool-benzène. | Pentosanes. | Holocellulose. | Lignine. | Groupements méthoxyle de la lignine (% de lignine). |
|---|---|---|---|---|---|
| Témoin .................... | 1,5 | 16,7 | 81,0 | 24,6 | 20,5 |
| A. Perte de masse : 8,4 % .... | 1,8 | 14,7 | 70,1 | 23,6 | 18,3 |
| B. Perte de masse : 12,0 % ... | 2,0 | 13,7 | 63,2 | 23,8 | 18,1 |

Les résultats d'une série de dosages-témoins et de deux séries expérimentales sont résumés dans les tableaux I et II; ils sont exprimés en

pour-cent de sciure sèche à 105°. Nous constatons aisément l'attaque des différents polysaccharides du bois par les Termites. La cellulose diminue de 15,7 % (série A) et de 26,2 % (série B), les pentosanes respectivement de 12 et 18 %. Les diminutions de la lignine ne sont pas significatives, cependant, nous observons des variations de sa teneur en groupements méthoxyle. Nous poursuivons donc nos recherches dans ce domaine.

TABLEAU II.

*Analyse des composants de l'holocellulose isolée de sciure attaquée par* Microcerotermes edentatus.

(Le pourcentage de cellulose est calculé par différence. Lignine, pentosanes et cendres sont exprimés en pour-cent d'holocellulose sèche à 105°, la cellulose en pour-cent de sciure initiale sèche à 105°.)

| Séries. | Lignine. | Pentosanes. | Cendres. | Cellulose. |
|---|---|---|---|---|
| Témoin | 7,0 | 15,5 | 2,2 | 61,0 |
| A | 6,9 | 17,6 | 2,2 | 51,4 |
| B | 6,9 | 19,6 | 2,2 | 45,0 |

Nous aboutissons à des résultats voisins de ceux de Seifert, bien que cet auteur se soit intéressé à un Termite à Flagellés, alors que les *Microcerotermes* sont des Termites à Bactéries. Celles-ci jouent certainement un rôle dans la digestion du bois par ces Termites.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) M. OSHIMA, *Phil. J. Sc.*, 15, 1919, p. 319-383.
(2) R. E. HUNGATE, *Ecology*, 19, 1938, p. 1-25.
(3) K. SEIFERT, *Holzforsch.*, 16, 1962, p. 161-168.

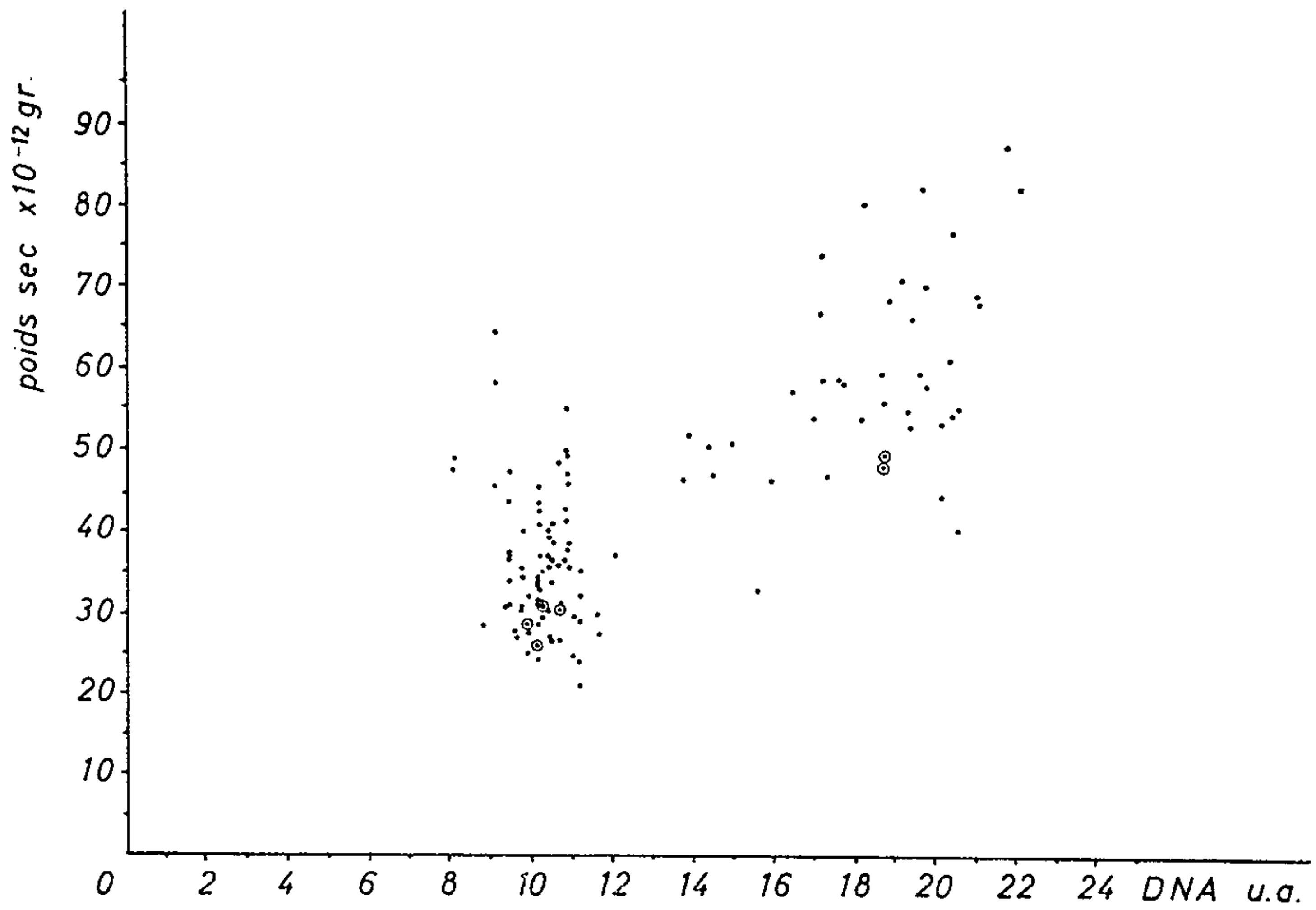
(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Paris* et *Service de Recherches biologiques et chimiques, Centre technique du Bois, Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Les synthèses d'acides désoxyribonucléiques et de protéines nucléaires dans des fibroblastes normaux cultivés en présence d'extrait embryonnaire hétérospécifique.* Note (*) de M. **Roger Bassleer**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de l'interphase, il ne semble pas y avoir de relation entre les synthèses de protéines nucléaires totales et les synthèses d'acides désoxyribonucléiques, dans des fibroblastes normaux de Souris cultivés en présence d'extrait embryonnaire de Poulet pendant plus de deux jours. Bien que croissant activement, ces cellules présentent diverses anomalies nucléaires.

Nous avons montré récemment ([1]) que dans des fibroblastes normaux de Poulet cultivés *in vitro*, il existe une relation linéaire entre le poids sec total du noyau, mesuré par la méthode interférentielle, et sa teneur en acides désoxyribonucléiques (DNA) telle qu'elle est déterminée par cytophotométrie après réaction de Feulgen. Comme on l'admet généralement, le poids sec total du noyau fixé correspond principalement à des protéines; ces résultats semblent donc indiquer que, dans ces cellules, les synthèses de protéines nucléaires et de DNA se réalisent approximativement en même temps au cours de la préparation à la mitose. Nous avons fait une étude du même type pour des fibroblastes normaux de Souris cultivés, comme les fibroblastes de Poulet, en présence d'extrait embryonnaire de Poulet. Ces cellules de Souris croissent donc en présence de substances hétérospécifiques. Comme on peut le voir dans la figure ci-contre, le poids sec total de certains noyaux augmente et parfois même double sans que leur teneur en DNA n'augmente; beaucoup plus rarement, c'est le contraire qui se produit. Fait curieux, les noyaux où une absence de relation entre les synthèses de protéines et de DNA est nettement apparente ne se rencontrent que dans des cultures âgées de 3 à 10 jours; dans les cultures plus jeunes, le poids sec nucléaire total et la teneur en DNA du noyau sont pratiquement proportionnels. Or, dans les cultures âgées de 3 jours ou plus, il existe de nombreuses cellules binucléées ou contenant des micronoyaux ainsi que des cellules octoploïdes à la fois du point de vue des DNA et du poids sec nucléaire total. Ces modifications morphologiques et cytochimiques, dont l'apparition est progressive dans nos cultures, sont à rapprocher des altérations chromosomiques décrites dans des cellules cultivées en présence d'extraits tissulaires hétérospécifiques ([2]) et des troubles de l'anaphase ([3]) observés dans la moelle osseuse de Souris recevant des DNA étrangers par voie intrapéritonéale. On peut donc se demander si l'absence de concomitance entre les synthèses de protéines nucléaires et des DNA ainsi que les anomalies cellulaires que nous avons observées ici ne sont pas dues à la présence d'un extrait embryonnaire d'une autre espèce animale dans

le milieu nutritif. En effet, dans des cellules normales cultivées dans un milieu soit partiellement synthétique et dépourvu d'extrait tissulaire ([4]), soit contenant un extrait embryonnaire de la même espèce ([1]), le poids sec total du noyau et sa teneur en DNA sont pratiquement proportionnels. Cette question est importante car on admet actuellement que, dans les cellules cancéreuses, il n'y a aucune relation entre les synthèses de protéines nucléaires et celles des DNA [([4]), ([5]), ([6])]. Si cette absence de relation était réellement un caractère propre aux cellules cancéreuses ([4]), nos observations appuieraient l'idée que ces cellules seraient, à l'origine,




Relation entre la teneur en DNA et le poids sec total du noyau dans des fibroblastes normaux de Souris cultivés en présence d'extrait embryonnaire de Poulet, pendant 2 à 10 jours.

En abscisses, teneurs en DNA exprimées en unités arbitraires; en ordonnées, poids secs nucléaires totaux en $10^{-12}$ g. Chaque point représente un noyau dont le poids sec puis la teneur en DNA ont été déterminés successivement; lorsque deux résultats sont identiques, ils sont représentés par un point au centre d'un cercle. Le groupe de points situé *à gauche* correspond à des noyaux dont la teneur en DNA est diploïde (valeur post-télophasique); certains de ces noyaux ont déjà commencé leurs synthèses de protéines. Vers *la droite*, les points représentent des noyaux en train de réaliser ou ayant terminé leurs synthèses de DNA et de protéines préparatoires à une division. L'un d'entre eux fait exception car, bien que sa teneur en DNA ait augmenté, son poids sec total ne s'est pas encore modifié.

devenues « étrangères » à l'organisme et que, vivant alors dans un milieu hétérospécifique, elles se comporteraient de façon anormale. Il nous paraît en effet assez curieux de constater que, outre l'absence de relation entre les protéines nucléaires totales et les DNA, nos fibroblastes de Souris cultivés pendant plusieurs jours dans un milieu hétérospécifique présentent de nombreuses malformations nucléaires et de la polyploïdie, anomalies qu'on trouve aussi dans les cellules cancéreuses.

(*) Séance du 24 février 1964.
(1) R. Bassleer, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 21 décembre 1963 (sous presse).
(2) J. Frederic et J. Corin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 357.
(3) Z. Karpfel, J. Slotova et E. Palecek, *Exper. Cell Res.*, 32, 1963, p. 147-148.
(4) J. Seed, *Nature*, 198, 1963, p. 147-153.
(5) B. M. Richards et H. G. Davies, in *General Cytochemical Methods*, J. F. Danielli, éditeur, Academic Press New-York, 1, 1958, p. 129-131.
(6) D. Killander, C. Ribbing, N. R. Ringertz et B. M. Richards, *Exper. Cell Res.*, 27, 1962, p. 63-69.

(*Institut d'Histologie*
et *Centre anticancéreux de l'Université de Liège.*)

CYTOLOGIE. — *Observation d'un comportement particulier de la cellule interstitielle testiculaire du Rat.* Note (*) de Mlle **Nicole Dessolle**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Étude au microscope électronique des phénomènes de pinocytose et de phagocytose manifestés par les cellules interstitielles du Rat blanc.

Au cours de recherches portant sur l'ultrastructure des cellules interstitielles du testicule de Rat, nous avons observé, à maintes reprises, la présence de petites invaginations au niveau de la membrane cellulaire. En se refermant, ces formations donnent naissance à des vacuoles de faible dimension qui s'isolent de la membrane cytoplasmique originelle et qu'on retrouve dans la région périphérique du cytoplasme. De telles figures (*pl.* I, *fig.* 1, 2, 3 et 4) paraissent répondre en tous points à la description classique des vacuoles de *pinocytose.*

Fawcett et Burgos [(1), (2)], étudiant le tissu interstitiel de l'Homme, avaient déjà noté, chez les cellules dites « fusiformes » (qui pourraient être la forme immature des cellules de Leydig typiques), la présence de petites vacuoles à parois lisses, situées à proximité de la membrane cytoplasmique et dont un certain nombre s'ouvrait à l'extérieur de la cellule. Les auteurs avaient vu là l'indice probable d'une active pinocytose. Mais aucune autre mention d'un tel phénomène, maintenant bien connu chez un assez grand nombre de types cellulaires, ne figure dans les mémoires consacrés à l'étude ultrastructurale du tissu interstitiel testiculaire, qu'il s'agisse de celui de l'Opossum (Christensen et Fawcett) (3), du Poulet (Porte et Weniger) (4), du Poisson *Lebistes reticulatus* (Follenius et Porte) (5), ou du Rat Leeson) (6).

Or, c'est précisément chez ce dernier animal que nous avons observé de fréquentes manifestations de pinocytose, dans les diverses catégories cellulaires du tissu interstitiel, à savoir les cellules « claires », « sombres » ou « intermédiaires ». Cette terminologie, communément adoptée, repose sur des différences de densité aux électrons, phénomène qui serait le reflet des diverses phases d'activité d'un même type cellulaire (Leeson) (6).

Les cellules interstitielles du Rat, par leur situation entre les tubes séminifères, isolées ou réunies en petits groupes à proximité ou au contact des capillaires sanguins, se présentent comme des cellules à caractère plus ou moins autonome. En effet, les seuls contacts qui s'établissent entre elles se font, le plus souvent, par l'intermédiaire de villosités, de pseudopodes. Il n'est donc pas tellement surprenant de constater, chez ces cellules, l'aptitude à la pinocytose, c'est-à-dire à l'intégration de gouttelettes liquides devant contenir des molécules nutritives trop volumineuses pour traverser la membrane cellulaire.

En dehors de ce phénomène de pinocytose, l'ingestion de particules figurées, décrite sous le nom de « *phagocytose* » ou encore d' « *endocytose* » est bien connue chez un certain nombre de cellules, particulièrement les leucocytes et divers Protozoaires. A notre connaissance, il n'a jamais été fait allusion, jusqu'à présent, au déroulement d'un tel processus dans les cellules interstitielles d'aucun animal. Pour cette raison, il nous a paru intéressant de rapporter ici nos observations sur le Rat.

Sur la planche II, nous découvrons une particule effilée (*Ph*), dont nous ignorons l'origine et le devenir, partiellement intégrée dans une invagination de la membrane cytoplasmique dont les bords semblent agir comme les mors d'une pince. S'agit-il d'une absorption vraie, d'une phagocytose au sens commun du terme, ou bien faut-il voir là un mécanisme de rejet, de « défécation » cellulaire ? Cette dernière interprétation ne semble pas devoir être retenue, compte tenu du volume et de l'état apparemment bien conservé de l'élément.

Il est possible d'ébaucher, pour ce phénomène, un schéma explicatif, que nous nous proposons de contrôler et d'approfondir. Il existe, dans la cellule interstitielle du Rat, une catégorie d'inclusions cytoplasmiques, assez polymorphes, de densité variable aux électrons, mesurant de 0,2 à 0,9 μ de diamètre, limitées par une membrane simple et paraissant, tout au moins morphologiquement, être des lysosomes, tels que les ont récemment décrits de Duve et coll. ([7]), Scheib ([8]) et Novikoff ([9]). Ces inclusions de la cellule interstitielle, dont il n'est fait que très rarement mention ([2]), n'ont encore jamais été soumises à une étude particulière. Nous envisageons d'en déterminer la nature et, si possible, d'en définir le rôle. Or, selon les auteurs précédemment cités, les lysosomes interviendraient dans les phénomènes de pinocytose et de phagocytose. Porteurs d'enzymes digestives, ils s'accoleraient aux vacuoles contenant les produits absorbés (liquides ou solides). Bientôt, lysosomes et vacuoles fusion-

## EXPLICATION DES FIGURES.

### *Planche I.*

Cellules interstitielles testiculaires de Rat adulte : cyt, cytoplasme; eic, espace intercellulaire; Lp, liposome; Ls, lysosome; M, mitochondrie; mc, membrane cellulaire; mn, membrane nucléaire; N, noyau; Ph, particule phagocytée; Pg?, pigment?; ps, pseudopode; vp, vacuole de pinocytose.

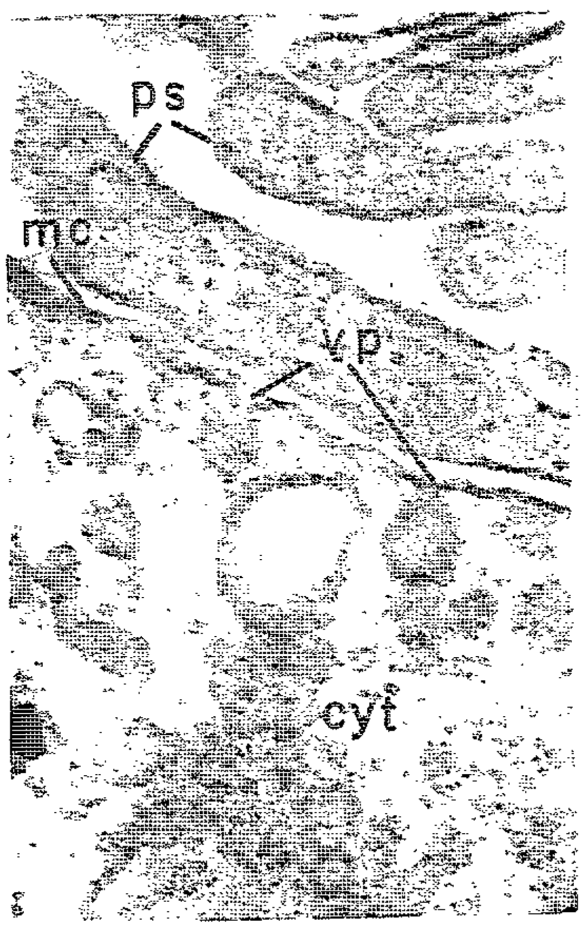
Fig. 1. — Glutaraldéhyde, post-fixation tétroxyde d'osmium tamponné Millonig. Epon. Coloration Karnovsky. (G × 61500.)

Fig. 2. — Formol-acroléine, post-fixation tétroxyde d'osmium tamponné Millonig. Epon. Coloration Karnovsky. (G × 45 500 )

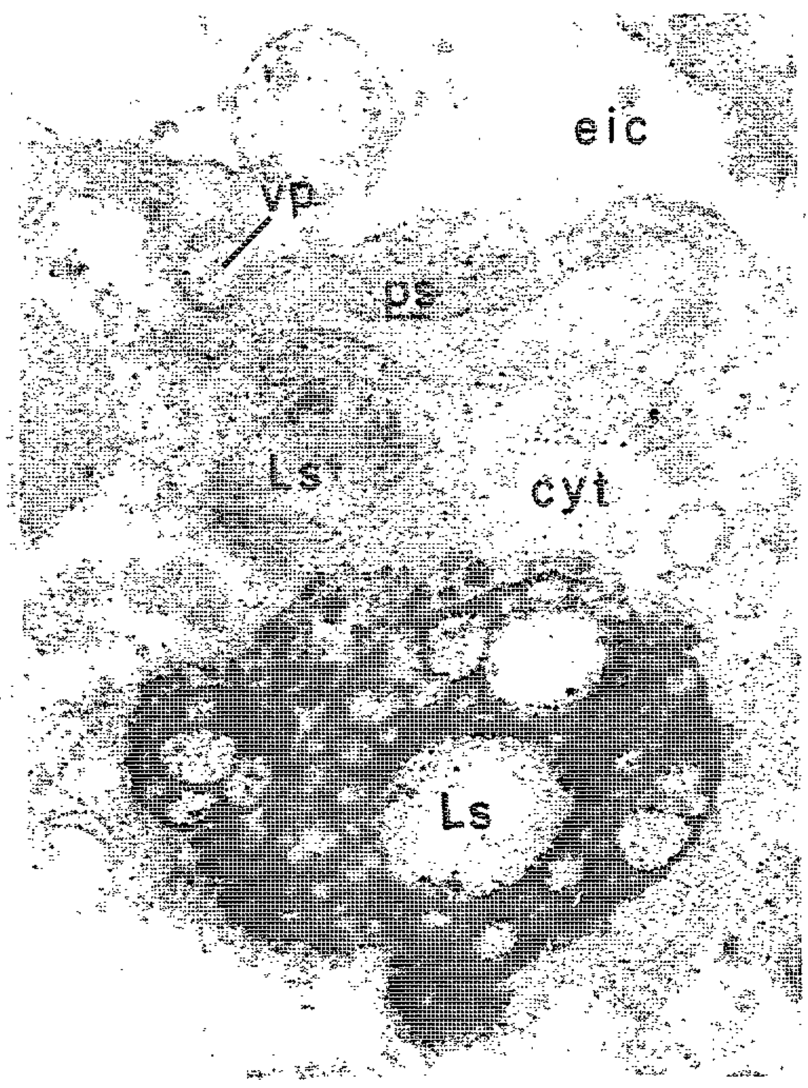
Fig. 3. — Même technique. (G × 57 000.)

Fig. 4. — Même technique. (G × 29 000.)

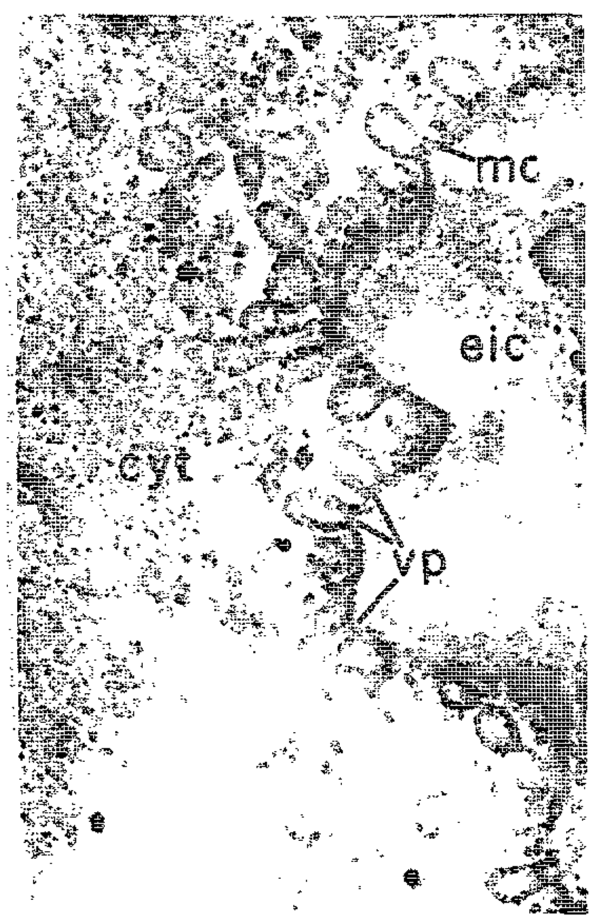
1

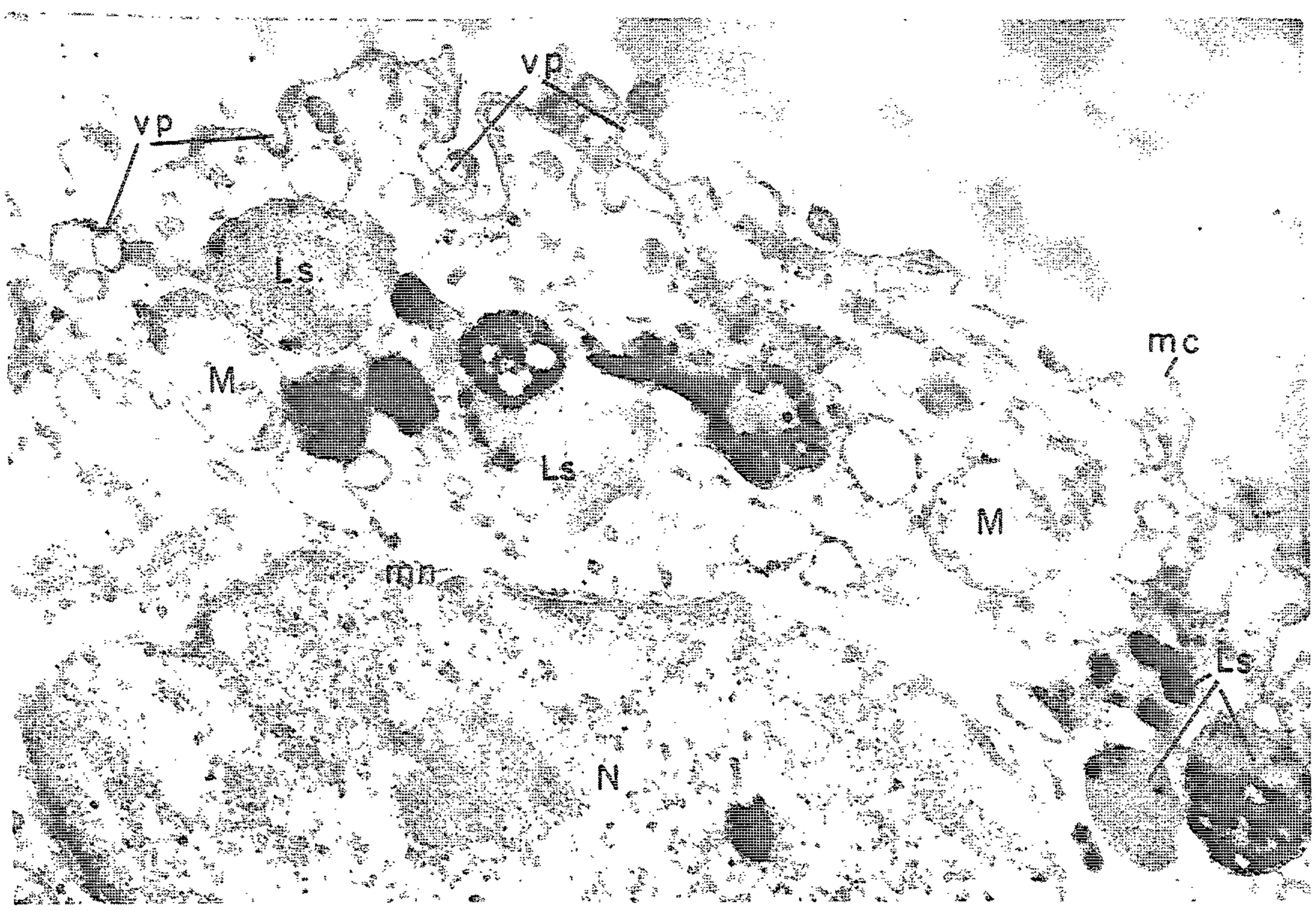

ps
mc
vp
cyt

2


eic
vp
ps
Ls
cyt
Ls

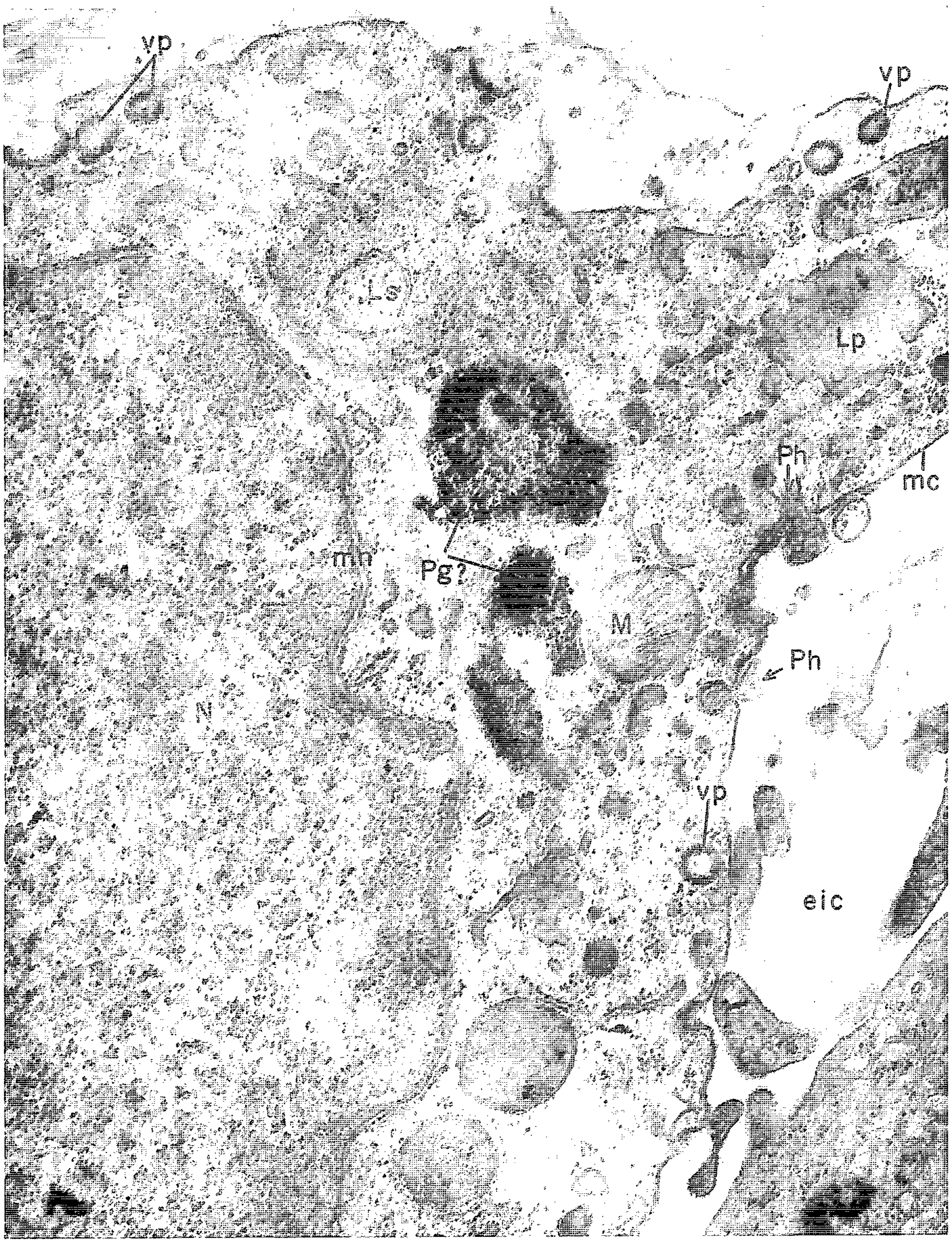
3


mc
eic
cyt
vp


vp
vp
Ls
M
Ls
mc
M
mn
Ls
N

4

PLANCHE II.




5

*Planche II.*

Même matériel.

Fig. 5. — Même technique. (G × 38 500.)

neraient pour donner les vacuoles digestives et, une fois la digestion achevée, les déchets inutilisables par la cellule seraient rejetés à l'extérieur, avec formation d'invaginations comparables à celles permettant l'absorption. Il serait tentant d'appliquer aux cellules interstitielles un tel schéma, qui voudrait attribuer aux phénomènes de pinocytose et de phagocytose une cause unique et des mécanismes communs. En admettant qu'il en soit ainsi pour le type cellulaire envisagé — mais rien, pour le moment, ne nous permet de l'affirmer —, il peut paraître dangereux de faire valoir une telle interprétation, hypothétique encore sur certains points, mais séduisante par sa simplicité, pour l'ensemble des catégories cellulaires, et plus particulièrement pour les Protozoaires où phagocytose et pinocytose semblent s'effectuer selon des modalités très diverses et relever de mécanismes indépendants.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) W. FAWCETT et M. H. BURGOS, *Ciba Found. Coll. Ag. Trans. Tissues*, 2, 1956, p. 86-99.
(2) W. FAWCETT et M. H. BURGOS, *Amer. J. Anat.*, 107, n° 3, 1960, p. 245-270.
(3) K. CHRISTENSEN et W. FAWCETT, *J. B. B. C.*, 9, n° 3, 1961, p. 653-670.
(4) A. PORTE et J. P. WENIGER, *C. R. Soc. Biol.*, 155, n° 11, 1961, p. 2181.
(5) E. FOLLENIUS et A. PORTE, *Exper.*, 16, 1960, p. 190-191.
(6) C. R. LEESON, *Acta Anat.*, 52, 1963, p. 34-48.
(7) C. DE DUVE, *Sc. Am.*, mai 1963, p. 64-72.
(8) D. SCHEIB, *Année biol.*, 4e série, 1962, p. 35-52.
(9) A. B. NOVIKOFF, *Biol. Bull.*, 119, 1960, p. 287-288.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des cellules interstitielles de la Grenouille rousse* Rana temporaria *L.* Note (*) de Mme **Jeannine Doerr-Schott**, transmise par M. Étienne Wolff.

Le tissu interstitiel de la Grenouille rousse n'a été que très peu étudié. D'après Champy (1913) [1], les cellules interstitielles à aspect de cellules conjonctives ne présentent que pendant une courte période de l'année (mars-juillet), des caractères de cellules glandulaires. Aron (1924) [2] note, par contre, chez cette même espèce, une évolution parallèle des brosses copulatrices et des éléments interstitiels dont il étudie les variations morphologiques et cytologiques. L'évolution concordante du développement et de la régression de ces deux organes a permis à l'auteur de conclure que la « glande interstitielle sécrète l'hormone responsable du développement et du maintien des caractères sexuels secondaires ».

Dans ce travail, nous décrivons la structure fine des cellules interstitielles de la Grenouille rousse examinées en automne, en hiver et au printemps.

*Matériel et méthodes.* — Des fragments de testicules de 1 $mm^3$, prélevés dans la région du hile ont été fixés au fixateur de Palade et inclus au méthacrylate de butyle-méthyle. Les coupes ultra-fines ont été étudiées au microscope électronique « Siemens Elmiskop I ».

*Résultats.* — En automne et en hiver les cellules interstitielles groupées autour des capillaires sont particulièrement nombreuses et comblent les lacunes des espaces intertubulaires. Au microscope optique Aron reconnaît dans leur cytoplasme des mitochondries et des granulations osmiophiles.

Au microscope électronique les cellules interstitielles de forme triangulaire présentent des contours réguliers (*fig.* 1). Un espace conjonctif, de largeur variable, sépare la surface des cellules de la membrane basale qui entoure les ampoules séminifères. Dans cet espace on distingue de nombreux faisceaux de fibrilles collagènes. Le cytoplasme des cellules interstitielles est dense. La plus grande partie des grains de Palade est libre; quelques rares profils membranaires qui portent des grains ont cependant été observés. Le réticulum endoplasmique est bien développé dans toutes les parties de la cellule. La densité du contenu des vésicules et tubules entourés d'une membrane lisse est analogue à celle du cytoplasme mais dans certaines cellules, à éléments vésiculaires plus volu-

Explication des Figures.

Fig. 1. — Cellule interstitielle de testicule de Grenouille d'automne (octobre). *c*, capillaire; *m*, mitochondrie; *s*, grain de sécrétion; G, appareil de Golgi.

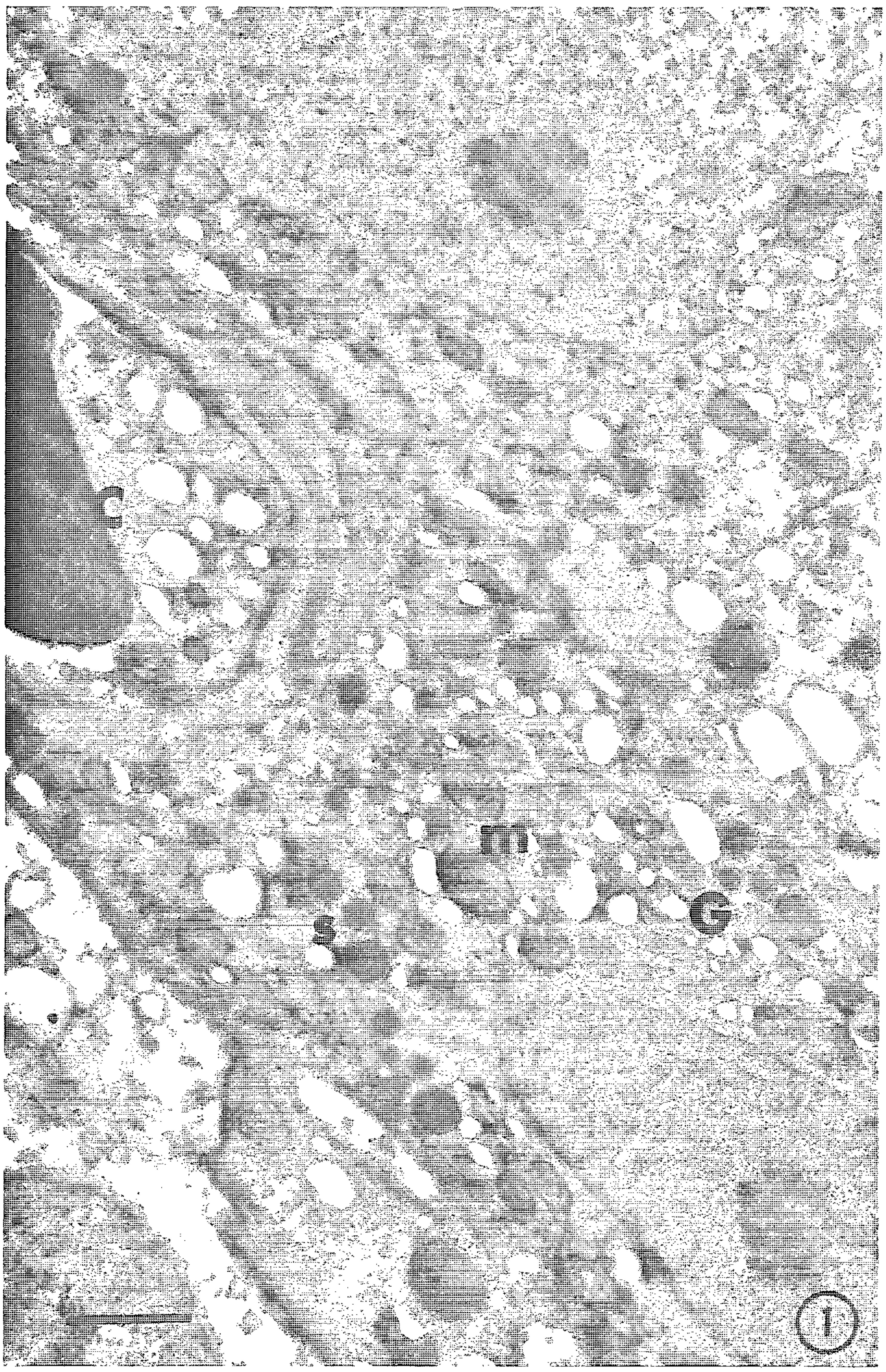
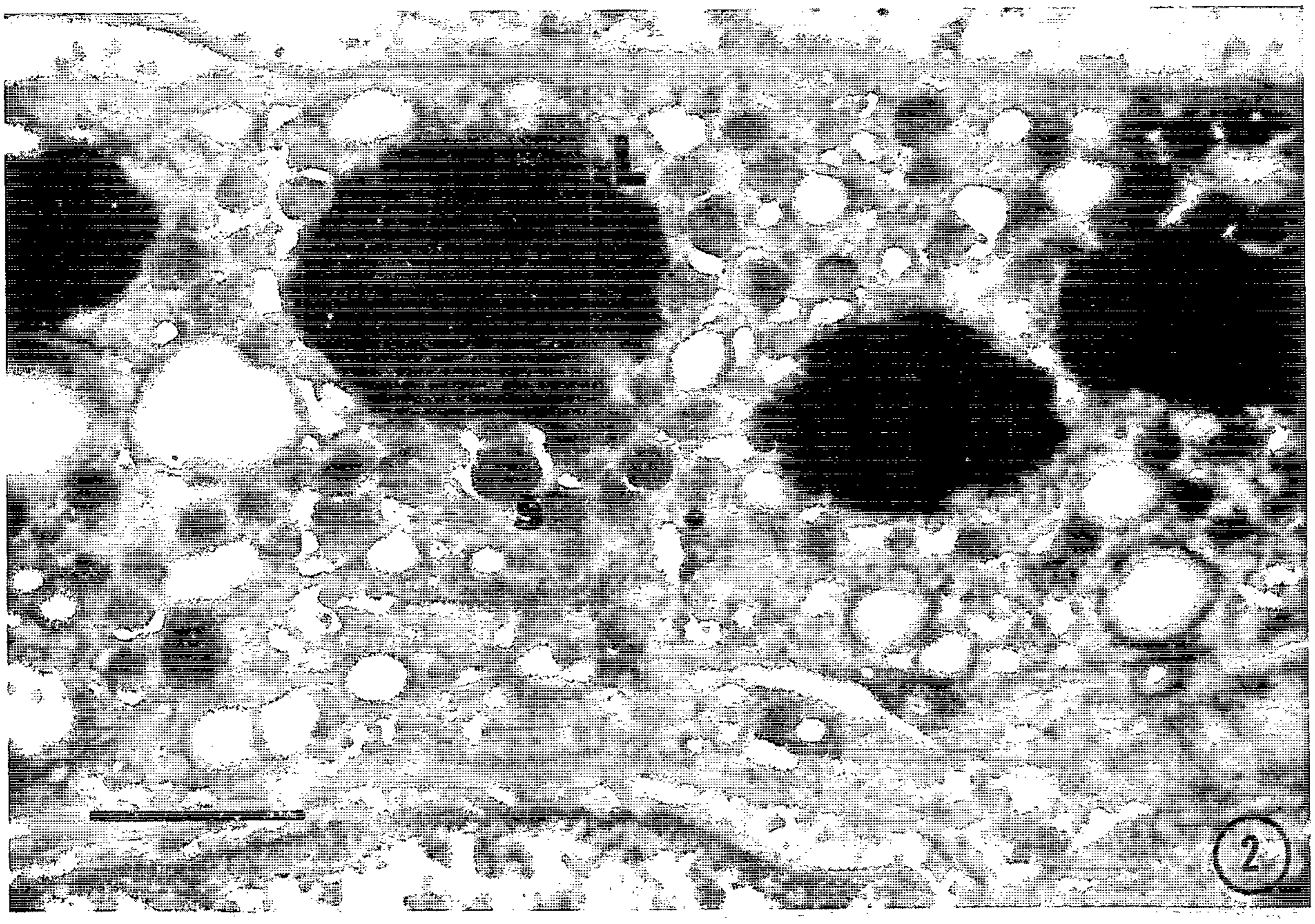

C
m
S
G
1

PLANCHE II



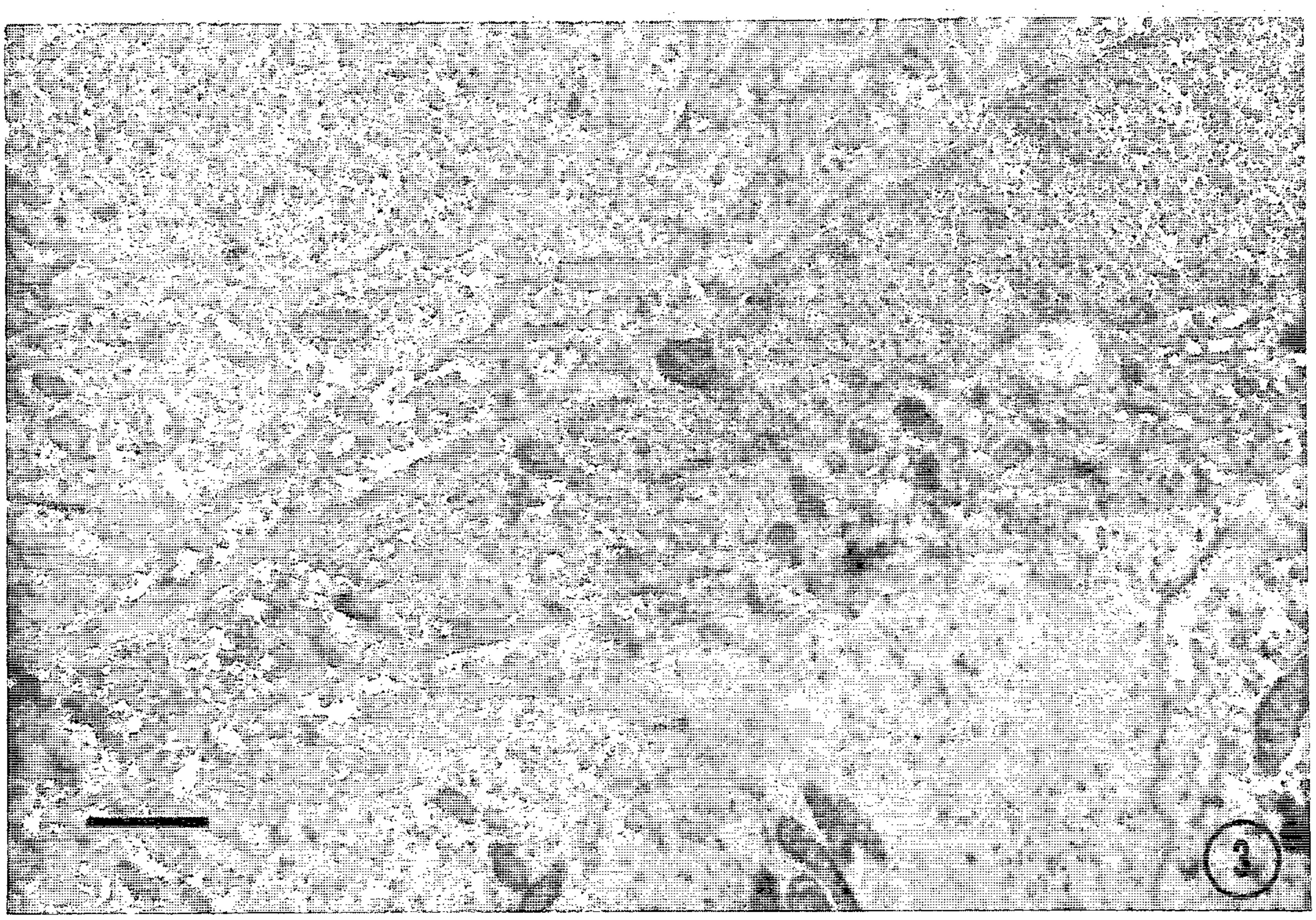



Fig. 2. — Cellule interstitielle de testicule de Grenouille d'hiver (février). *s*, grain de sécrétion; L, gouttelette lipidique.

Fig. 3. — Cellule interstitielle de testicule de printemps (mai).

mineux, elle est nettement plus faible. Les mitochondries, abondantes, sont généralement de forme ovoïde moins fréquemment de forme allongée. Leur membrane interne se prolonge par de nombreux tubules. La matrice mitochondriale est particulièrement dense. Les tubules mitochondriaux délimitent des espaces clairs très faiblement osmiophiles qui rendent ceux-ci particulièrement apparents (*fig.* 1). Nous n'avons pas observé d'inclusions mitochondriales comparables à celles décrites par Christensen et Fawcett (1961) ([3]) chez l'Opossum. L'appareil de Golgi situé, en général, près du noyau est bien développé. Il est formé d'une série de saccules aplatis, au voisinage desquels on distingue de nombreuses vésicules de faible taille. Les centrioles ont quelquefois été observés dans la zone juxta-nucléaire.

Nous avons trouvé plusieurs types d'inclusions cytoplasmiques :

1. de volumineuses formations fortement osmiophiles à contours irréguliers, dont les dimensions varient entre 1 et 1,3 μ. L'aspect osmiophile de ces formations permet de les assimiler aux gouttelettes lipidiques décrites au microscope optique. Comme l'ont signalé Champy (1913) ([1]) et plus récemment Lofts et Boswell (1960) ([4]), ces structures sont particulièrement abondantes après l'accouplement, c'est-à-dire au mois de mars;

2. des granules de sécrétion dont la taille varie entre 170 et 250 mμ (*fig.* 1). Ces éléments à matrice dense sont entourés d'une membrane simple, séparée du contenu homogène par une zone périphérique claire ou faiblement osmiophile généralement peu développée. D'après nos images, ils se forment au niveau de l'appareil de Golgi.

Au moment de la reprise d'activité de la Grenouille (mars) nous avons noté une augmentation importante du nombre des grains de sécrétion et des formations lipidiques (*fig.* 2). Cette accumulation de matériel sécrété s'accompagne d'un accroissement de la taille des cellules qui atteignent leurs dimensions maximales.

Quelques profils du type « microbodies » ont été trouvés dans les cellules interstitielles de la Grenouille. Mais nous n'avons rencontré ni formations pigmentaires typiques, ni cristalloïdes. Le noyau à contour irrégulier contient un nucléoplasme finement granulaire ainsi qu'un volumineux nucléole.

Entre les mois d'avril et de juillet, période où débute le spermatogenèse, les espaces interlobulaires sont dépourvus de cellules interstitielles typiques. Les cellules interlobulaires profondément remaniées présentent un aspect de cellules conjonctives (*fig.* 3). Leurs contours sont en général irréguliers; leur cytoplasme est assez dense. Les mitochondries sont de forme ovoïde;

leur taille a sensiblement diminué; les tubules mitochondriaux sont peu apparents. L'appareil de Golgi, situé dans la zone juxta-nucléaire, présente son aspect habituel. C'est l'aspect du réticulum endoplasmique qui permet de reconnaître les cellules à ce stade; la majorité d'entre elles est, en effet, dépourvue de matériel lipidique et de granules de sécrétion.

*Conclusions.* — L'étude de la cytologie fine des cellules interstitielles de la Grenouille rousse nous permet de souligner l'analogie de leur ultrastructure et de celle des cellules de Leydig des autres espèces de Vertébrés. Elles sont caractérisées comme celles des Poissons (Follenius et Porte, 1960) (5), des Oiseaux (Porte et Weniger, 1961) (6) et des Mammifères [Fawcett et Burgos, 1960 (7), Christensen et Fawcett, 1961 (3), Crabo, 1962 (8)] par un important développement du réticulum endoplasmique.

Les mitochondries à tubules présentent une structure fine comparable à celle des cellules de la corticosurrénale. Plusieurs auteurs [Belt et Pease, 1956 (9), Sabatini et de Robertis, 1961 (10)] ont considéré leur présence comme étant spécifique des cellules productrices de stéroïdes. Mais cette conception est discutée dans le cas des cellules interstitielles de l'Opossum (Christensen et Fawcett, 1961) (3) où les mitochondries ne présentent pas de tubules internes.

Les cellules interstitielles de la Grenouille diffèrent de celles décrites chez les autres Vertébrés par leur capacité de stockage des produits élaborés. Ces cellules sont en phase de stockage au cours de l'hiver. Le nombre de granules de faible taille augmente sensiblement au moment de l'accouplement, les masses lipidiques apparaissent de plus en plus nombreuses et occupent une partie importante du cytoplasme. Lofts et Boswell (1960) (4) pensent qu'il s'agit d'une mise en réserve des lipides riches en cholestérol non utilisé.

Les aspects morphologiques des cellules interstitielles que nous décrivons correspondent aux différentes étapes de l'activité fonctionnelle de ces éléments.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) C. Champy, *Arch. Zool. Exp. Gen.*, 52, 1913, p. 13-304.
(2) M. Aron, *Arch. Biol.*, 36, 1926, p. 1-97.
(3) A. K. Christensen et D. W. Fawcett, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 653-670.
(4) B. Lofts et C. Boswell, *Nature*, 187, 1960, p. 708-709.
(5) E. Follenius et A. Porte, *Experientia* (Basel), 16, 1960, p. 190-193.
(6) A. Porte et J. P. Weniger, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2181-2184.
(7) D. W. Fawcett et M. H. Burgos, *Amer. J. Anat.*, 107, 1960, p. 245-269.
(8) B. Crabo, *Z. Zellforsch.*, 61, 1963, p. 587-604.
(9) W. D. Belt et D. C. Pease, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2 Suppl., 1956, p. 369-372.
(10) D. Sabatini et M. D. de Robertis, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 105-118.

*(Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences* et *Département des Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires du C. N. R. S. Strasbourg.)*

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action du cyclophosphamide injecté à des lapines gestantes sur les gonades embryonnaires.* Note (*) de MM. **Pierre Gerlinger** et **Jean Clavert**, présentée par M. Robert Courrier.

Le cyclophosphamide injecté à des lapines gestantes du 10e au 13e jour de la gestation provoque chez des embryons *apparemment normaux* une diminution du nombre des gonocytes pouvant atteindre 88 %, et dans certains cas, chez des embryons présentant de petites malformations, une disparition complète des gonocytes. Les gonades embryonnaires femelles semblent plus sensibles que les gonades mâles.

Nous avons montré (1) que le cyclophosphamide injecté dans des œufs de poule provoque un effet tératogène important associant un hypotrophisme général à des malformations des membres (brachymélie ou micromélie) et de la tête (bec de perroquet, absence des paupières).

Nous avons repris ces expériences chez le Lapin et nous avons injecté à des lapines gravides du cyclophosphamide dissous dans du sérum physiologique par voie sous-cutanée à raison d'une injection quotidienne de 2, 10, 20 ou 50 mg du 10e au 13e jour inclus de la gestation. Les lapines furent sacrifiées le 20e jour et les embryons prélevés puis fixés au mélange de Bouin.

Au point de vue morphologique nous avons trouvé des anomalies superposables à celles obtenues chez l'embryon de poulet : hypotrophisme, hypognathie, micromélie et fente palatine, ceci de façon constante pour la dose de 50 mg et de façon très inconstante pour les doses inférieures.

Le cyclophosphamide est une moutarde azotée. Sachant que des stérilisations ont été obtenues chez les insectes par des antimitotiques [G. C. Labrecque, 1961 et 1963 (2)] et des antimétabolites [P. B. Morgan et G. C. Labrecque, 1962 (3)], nous avons pensé étudier les gonades de nos embryons. Les gonades proviennent d'embryons apparemment normaux pour les doses de 2, 10 et 20 mg et d'embryons hypotrophiques pour la dose de 50 mg. Les gonades furent débitées en coupes sériées de 5 $\mu$ et colorées par la méthode de Mallory. Nous avons compté le nombre de gonocytes par unité de surface arbitraire au niveau de l'épithélium germinatif pour les femelles et des tubes séminifères pour les mâles, de cinq coupes en cinq coupes pour l'ensemble de chaque gonade. Nous rapportons, dans le tableau ci-dessous, le nombre de gonocytes dénombré pour 100 unités de surface pour chaque gonade.

Chez les témoins mâles, la moyenne des gonocytes se situe aux alentours de 820. A la dose de 2 mg de cyclophosphamide on trouve, chez trois mâles,

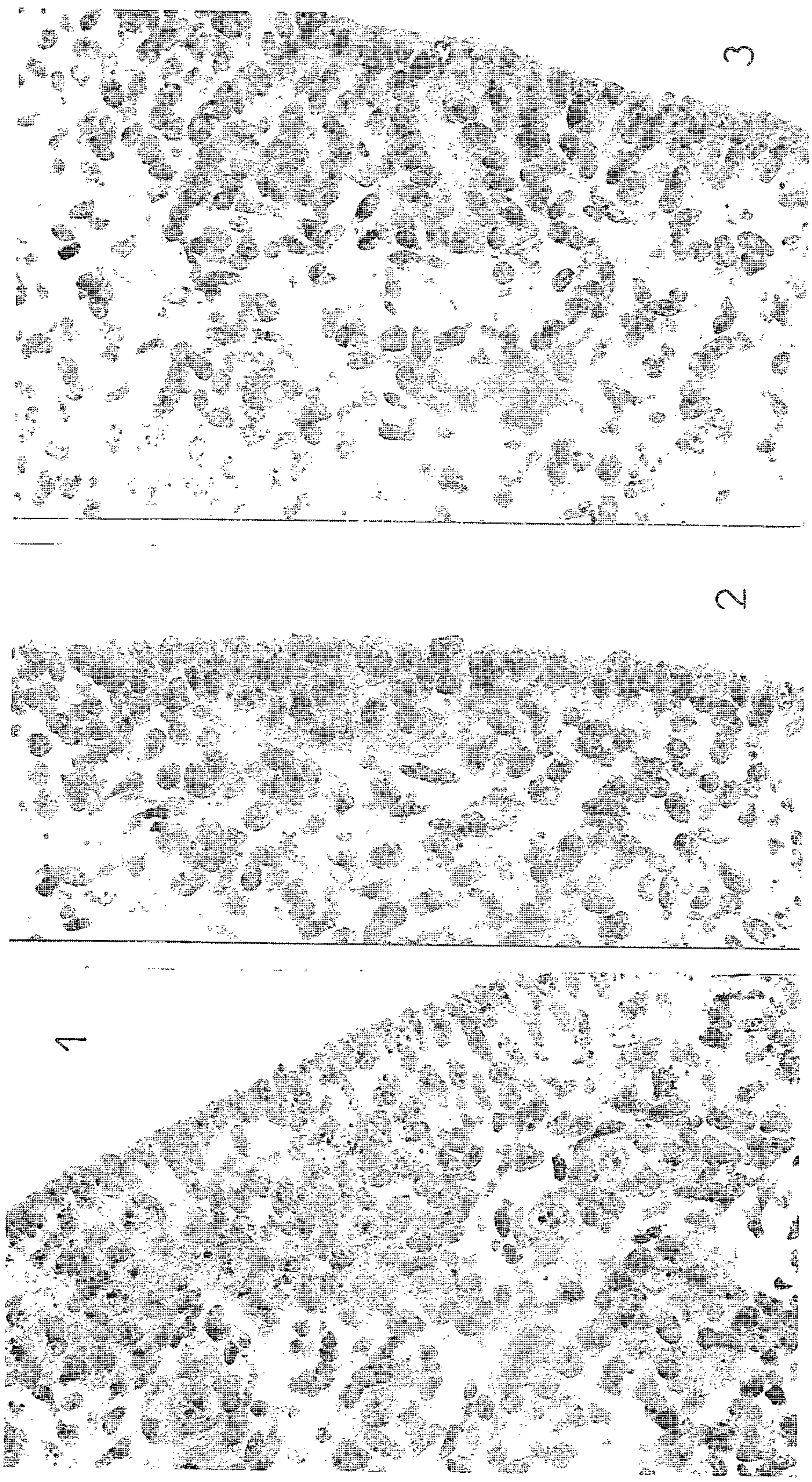
une densité de gonocytes normale et chez trois autres mâles une densité abaissée, la moyenne étant ainsi de 628 (— 23 %). Cette moyenne baisse encore pour les doses de 10 et 20 mg et pour la dose de 50 mg chez les embryons malformés elle est de 48 gonocytes (— 94 %).

| | Témoins. | 2 mg. | 10 mg. | 20 mg. | 50 mg. |
|---|---|---|---|---|---|
| Mâles | 847 | 822 | 551 | 85 | 50 |
| | 794 | 456 | 133 | 193 | 44 |
| | – | 693 | 411 | – | 50 |
| | – | 358 | 187 | – | – |
| | – | 595 | – | – | – |
| | – | 847 | – | – | – |
| Moyenne | 820 | 628 | 320 | 139 | 48 |
| | | (— 23 %) | (— 61 %) | (— 83 %) | (— 94 %) |
| Femelles | 1 200 | 636 | 545 | 118 | 30 |
| | 1 067 | 552 | 576 | 112 | 29 |
| | 1 395 | – | 460 | 125 | 111 |
| | – | – | 526 | 72 | 91 |
| | – | – | – | 146 | 6 |
| | – | – | – | 282 | 24 |
| | – | – | – | – | 130 |
| | – | – | – | – | 78 |
| | – | – | – | – | 2 |
| | | – | – | – | 14 |
| | – | – | – | – | 0 |
| | – | – | – | – | 0 |
| | – | – | – | – | 14 |
| Moyenne | 1 220 | 594 | 526 | 142 | 42 |
| | | (— 51 %) | (— 57 %) | (— 88 %) | (— 96 %) |

Chez les témoins femelles la moyenne est de 1220 gonocytes. Dès la dose de 2 mg elle se trouve fortement abaissée à 594 gonocytes, soit une baisse de 51 %. Cette diminution à dose égale est beaucoup plus importante que celle observée au niveau des gonades mâles. Par la suite la baisse de densité est parallèle à celle trouvée au niveau des gonades mâles, pour atteindre 96 % à la dose de 50 mg. Pour cette dose de 50 mg, nous avons même trouvé plusieurs gonades totalement dépourvues de gonocyte. *Il est donc possible d'obtenir une stérilisation de certains embryons par le produit utilisé.*

### Explication de la Planche.

Planche représentant en (1) un ovaire d'un embryon de lapin témoin de 20 jours, en (2) et (3) des ovaires d'embryon de lapin du même âge traités par le cyclophosphamide suivant notre schéma expérimental. Si l'ovaire témoin est normalement peuplé de gonocytes, les ovaires (2) et (3) en sont totalement dépourvus.



Ces valeurs montrent, d'une part la sensibilité des gonades embryonnaires à l'injection maternelle de cyclophosphamide, cette sensibilité se traduisant par une diminution du nombre des gonocytes en fonction de la dose injectée, d'autre part à dose égale, la plus grande sensibilité des gonades femelles par rapport aux gonades mâles.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) P. GERLINGER, J. V. RUCH et J. CLAVERT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3229.

(2) G. C. LABRECQUE, *J. Econ. Ent.*, 54, 1961, p. 684-689; *Pesticides Abstracts*, 9, 1963, p. 125-127.

(3) P. B. MORGAN et G. C. LABRECQUE, *J. Econ. Ent.*, 55, 1962, p. 626-628.

*(Institut d'Embryologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg.)*

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Évolution en culture* in vitro *de la glande hermaphrodite de jeunes Escargots de l'espèce* Helix aspersa *Müll.* Note (*) de MM. **Lucien Gomot** et **André Guyard**, transmise par M. Étienne Wolff.

La gonade de jeunes *Helix aspersa* survit en culture *in vitro* sur un liquide physiologique gélifié. L'addition d'hémolymphe d'Escargot provoque la croissance des ovocytes et la différenciation des spermatogonies en spermatozoïdes. Le jus d'embryon de Poulet a des effets comparables, mais l'évolution des spermatogonies s'arrête au stade spermatocyte I.

Dans son étude *Histogenèse et structure de la glande hermaphrodite d'*Helix pomatia, P. Ancel ([1]) émet l'hypothèse que la différenciation des cellules germinales indifférentes vers un sexe ou l'autre dépendrait des facteurs trophiques du milieu dans lequel elles évoluent.

Si l'orientation sexuelle des cellules germinales dépend du milieu environnant, des modifications expérimentales de ce milieu doivent permettre de vérifier cette « hypothèse prophétique... maintenant solidement étayée chez les Vertébrés » ([2]), mais qui reste à établir chez les Invertébrés hermaphrodites.

La culture organotypique *in vitro* de la gonade d'*Helix aspersa* nous a semblé un moyen d'intervention directe sur le milieu ambiant des cellules sexuelles. Cette méthode, qui a permis de résoudre de nombreux problèmes d'organogenèse chez les Vertébrés, est aussi un auxiliaire précieux dans les recherches concernant les Invertébrés, comme le prouve la série de travaux au cours desquels a été adaptée la méthode d'Ét. Wolff et K. Haffen ([3]).

### Explication des Figures.

Fig. 1. — Gonade témoin avec ovocytes et spermatogonies (G × 310).

Fig. 2. — Glande hermaphrodite après 4 jours de culture sur milieu R. On note la présence de spermatogonies, de spermatocytes et d'ovocytes (G × 310).

Fig. 3. — Explant au 7e jour de culture sur milieu R, les tubes périphériques se sont vidés de leurs spermatogonies (G × 125).

Fig. 4 *a*. — Gonade après 6 jours de culture sur milieu standard; présence de nombreux ovocytes et de spermatocytes (G × 275).

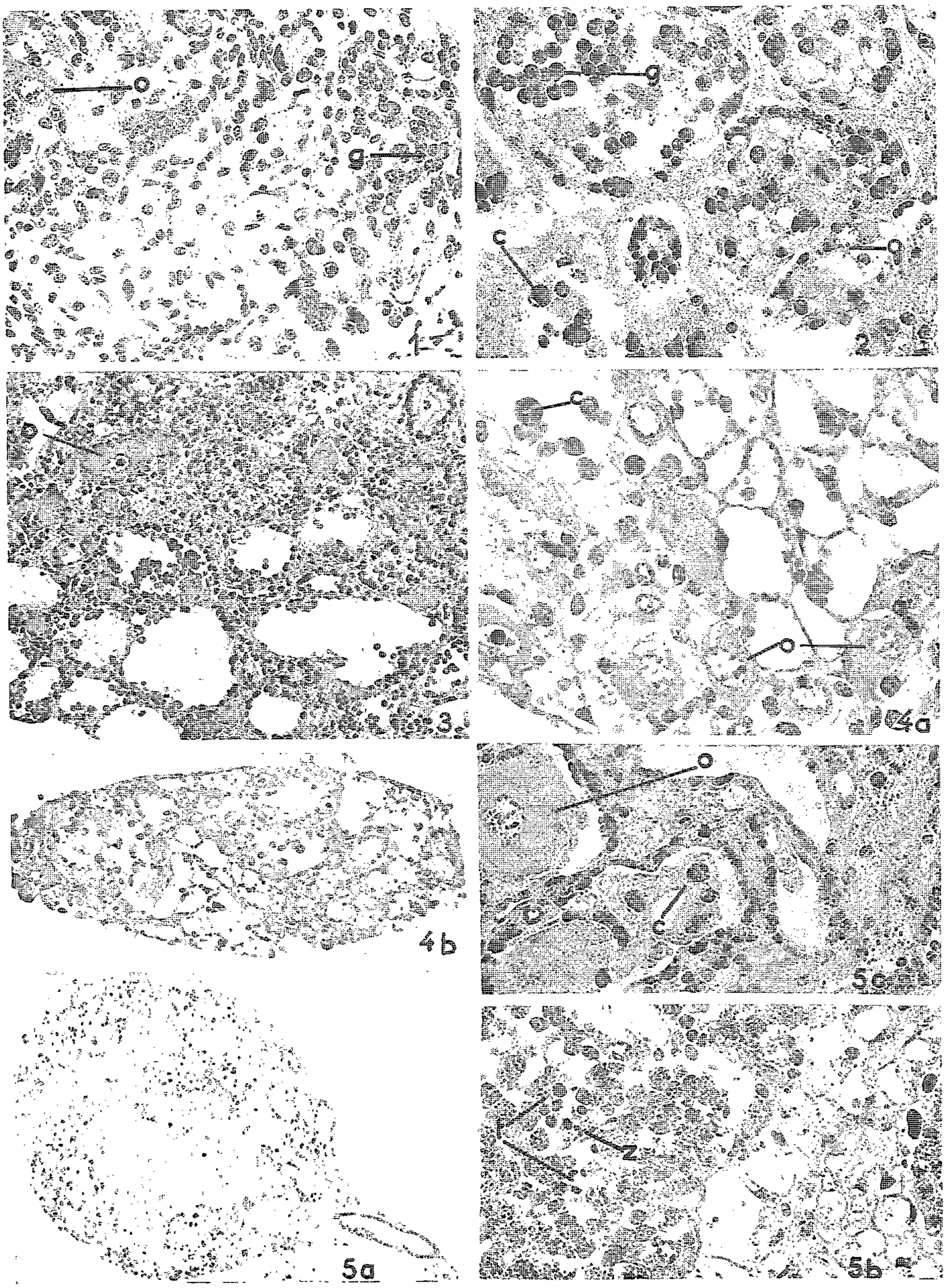
Fig. 4 *b*. — Vue générale de l'explant de la figure 4 *a* montrant l'importance du tissu interstitiel (G × 90).

Fig. 5 *a*. — Glande après 30 jours de culture sur milieu H (G × 40).

Fig. 5 *b*. — Apparition de spermatides et de spermatozoïdes dans une gonade au 24e jour d'évolution sur milieu H (G × 310).

Fig. 5 *c*. — Augmentation considérable de la taille des ovocytes, dans l'explant de la figure 5 *a*, après 30 jours de culture sur milieu H (G × 310).

*o*, ovocyte; *g*, spermatogonie; *c*, spermatocyte; *z*, spermatozoïde; *t*, spermatide.


o
g
1
g
c
o
2
o
3
c
o
o
4a
4b
o
c
5c
z
5a
5b

C'est ainsi que la survie d'organes a été obtenue par Ph. Sengel et M. Kieny [(4), (5)] chez les Mollusques et les Tuniciers, par Ém. Wolff (6) chez la Limule, par W. Streiff et A. Peyre (7) chez *Calyptræa sinensis*.

Dans le domaine de la gamétogenèse, les travaux de Th. Lender et J. Duveau-Hagège (8) sur les glandes larvaires d'Insectes, ceux de J. Berreur-Bonnenfant (9) sur les Crustacés et ceux de M. Durchon et F. Schaller (10) sur les Annélides Polychètes résultent de l'utilisation de cette méthode, que nous avons également adoptée pour transplanter les gonades de jeunes Escargots d'automne âgés de deux mois.

Les deux catégories de milieux ci-dessous exposées ont servi de substrats à nos explants :

MILIEUX SANS LIQUIDE ORGANIQUE. — 1° *Milieu R* :

— Gélose à 1 % dans le liquide de Ringer, modifié comme ci-dessous : 7 gouttes;

— Ringer type hémolymphe d'Escargot, d'après J. Ripplinger et M. Joly (11), additionné de 0,500 g de glucose et 0,500 g de bicarbonate de sodium pour 1000 ml : 6 gouttes.

— Pénicilline : 100 U. I.

2° *Milieu T*, selon Ét. Wolff, K. Haffen, M. Kieny et Ém. Wolff (12).

MILIEUX AVEC LIQUIDE ORGANIQUE.

1° *Milieu standard* d'Ét. Wolff et K. Haffen (3), à base de jus d'embryon de Poulet de 8 jours.

2° *Milieu H*, à base d'hémolymphe d'Escargot :

— Gélose à 1 % dans le liquide de Gey : 7 gouttes.

— Hémolymphe d'*Helix pomatia* adulte : 6 gouttes.

— Pénicilline : 100 U. I.

La glande hermaphrodite de jeunes Escargots (10 mm de diamètre environ) de l'espèce *Helix aspersa* Müll. est isolée de l'hépatopancréas. La moitié de cette glande, fixée immédiatement, sert de témoin, tandis que l'autre moitié est mise en culture à la température du laboratoire où vivent les Escargots donneurs (20°C).

RÉSULTATS. — A. *Sur les milieux sans liquide organique*, dépourvus de substances quaternaires, les cellules sexuelles survivent de 10 à 15 jours.

1° *Milieu R :* A l'explantation, la gonade contient des spermatogonies, des cellules nourricières et des ovocytes, dont les plus âgés, au réseau de chromatine encore bien visible, ne présentent plus qu'un nucléole (*fig.* 1). Après deux jours de culture, les ovocytes montrent un léger accroissement, bien que les figures chromatiques du noyau n'aient pas changé. Les cellules nourricières paraissent plus nombreuses, mais, tandis que 20 % des spermatogonies évoluent en spermatocytes I, quelques-unes se nécrosent (10 %). Au 4e jour, 10 % des spermatogonies restantes atteignent le stade cyte I (*fig.* 2). Au bout de 7 jours, les culs de sacs périphériques

ne contiennent pratiquement plus d'éléments mâles; par contre, les ovocytes se sont entourés de cellules folliculeuses et le réseau chromatique de leur noyau n'est plus visible (*fig.* 3).

Du 10e au 15e jour, la gonade contient essentiellement des ovocytes et des cellules nourricières. Passé ce délai de survie, les ovocytes eux-mêmes dégénèrent et, vers le 18e jour, on ne distingue plus de cellules sexuelles; les tubes, vidés de leur contenu, s'affaissent sur le milieu.

2° *Milieu T :* La survie sur ce milieu est analogue à celle que l'on observe sur le milieu R. Les éléments mâles disparaissent progressivement au cours des dix premiers jours. Les cellules femelles persistent jusqu'au 20e jour; après quoi l'explant se réduit à du tissu conjonctif.

L'explantation de la gonade sur de tels milieux permet d'éprouver les potentialités intrinsèques de l'explant et, par la suite, de mettre en évidence, soit l'action d'organes placés en association avec la gonade sur ces milieux, soit l'influence de liquides organiques qu'on incorpore à ces milieux de base.

B. *Les milieux avec liquide organique* prolongent la survie des explants et favorisent la différenciation des éléments génitaux.

1° *Sur le milieu standard,* dès les premiers jours de culture, le tissu interstitiel se développe considérablement et se charge d'inclusions éosinophiles, tandis que les cellules germinales se différencient (*fig.* 4*a* et 4*b*). Il n'apparaît pas de nouvelles spermatogonies, mais celles qui existent se multiplient activement et se transforment en spermatocytes I jusqu'au 12e et 13e jour de culture. A partir du 15e jour, les cellules mâles commencent à se nécroser et elles ont disparu au 25e jour.

Les cellules de l'épithélium germinatif évoluent, pour la plupart, en jeunes ovocytes caractérisés par la position périphérique de la chromatine de leur noyau.

En culture, les ovocytes augmentent beaucoup de volume et les cellules folliculeuses s'organisent autour d'eux. Au cours de l'accroissement de ces ovocytes, le réseau chromatique de leur noyau disparaît, puis le nucléole devient « plasmatique ». La survie de tels ovocytes, entourés de cellules nourricières, a été observée jusqu'au 50e jour de culture.

Sur ce milieu, certaines glandes présentent, outre une fibrillation superficielle, des mouvements rythmiques très visibles, dûs probablement aux fibres musculaires de l'hépato-pancréas qui se sont organisées en une enveloppe autour de la gonade.

2° *Sur le milieu H*, la survie est très bonne et les cellules mâles, qui disparaissent avant le terme de leur évolution normale sur les milieux précédents, se différencient en spermatides évoluant en spermatozoïdes après 24 jours de culture (*fig.* 5*b*).

Comme sur le milieu standard, on note un développement important du tissu interstitiel (*fig.* 5*a*) de même qu'une augmentation de taille considérable des ovocytes qu'entourent des cellules folliculeuses (*fig.* 5*c*).

Au 45e jour de culture sans repiquage, des spermatocytes I sont encore en division, mais d'autres se nécrosent. A partir de ce moment, l'épithélium germinatif disparaît; les cellules sexuelles sont entourées seulement d'une couche superficielle de cellules interstitielles et les ovocytes eux-mêmes dégénèrent vers le 50e jour de culture.

La glande hermaphrodite de jeunes *Helix aspersa* survit donc sur des milieux de culture conçus à l'origine pour des organes embryonnaires de Vertébrés. Les modifications de ces milieux entraînent des variations dans la différenciation sexuelle des cellules germinales.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) P. Ancel, *Arch. Biol.*, 19, 1903, p. 389-652.
(2) Ét. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Embr.*, Suppl. 44, 1962, p. 4-25.
(3) Ét. Wolff et K. Haffen, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(4) Ph. Sengel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3666.
(5) Ph. Sengel et M. Kieny, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1682.
(6) Ém. Wolff, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 120-128.
(7) W. Streiff et A. Peyre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 292.
(8) Th. Lender et J. Duveau-Hagege, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2825.
(9) J. Berreur-Bonnenfant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2244.
(10) M. Durchon et F. Schaller, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5615.
(11) J. Ripplinger et M. Joly, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 825.
(12) Ét. Wolff, K. Haffen, M. Kieny et Ém. Wolff, *J. Embr. exp. Morph.*, 1, 1953 p. 55-84.

(*Laboratoire de Zoologie*
*de la Faculté des Sciences de Besançon.*)

PHYSIOLOGIE — *Étude comparée de l'action de la vitamine D et du lactose sur les échanges calciques durant la vie du Rat.* Note (*) de M[lle] **Yvonne Dupuis** et M. **Paul Louis Fournier** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Entre le moment du sevrage et l'époque qui suit la puberté, le lactose et la vitamine D accroissent dans une même mesure l'utilisation du calcium. Ensuite l'influence de la vitamine D n'apparaît plus, tandis que le lactose continue d'assurer une forte rétention calcique pendant toute la vie du Rat.

Dans les premières semaines qui suivent le sevrage, la vitamine D et le lactose interviennent dans l'utilisation du calcium. En l'absence de l'un ou l'autre de ces composés dans le régime, le Rat présente bientôt des signes d'hypoparathyroïdisme et de rachitisme expérimental (2).

Cette communauté dans les effets de la vitamine et du lactose se retrouve-t-elle en toutes circonstances ? On peut déjà en douter à considérer que chez le jeune Rat, la vitamine D, vrai régulateur de l'utilisation calcique, proportionne cette utilisation au besoin de l'animal (3). Alors que, sans égard aux besoins, l'absorption et la rétention du calcium croissent à mesure qu'augmente la proportion de lactose dans le régime (4).

Pour juger des actions respectives de la vitamine D et du lactose, nous comparerons, depuis le sevrage jusqu'à un âge avancé, les échanges calciques de rats dont le régime est dépourvu de facteur d'utilisation du calcium ou contient au contraire l'un de ces facteurs, le lactose ou la vitamine D.

*Conditions expérimentales.* — Vingt-quatre rats mâles albinos de l'élevage du Laboratoire sont répartis, dès le sevrage, en trois lots semblables. Ceux du lot « témoin » reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon de blé, 69,5; caséine purifiée, 18; huile d'arachide, 8; mélange salin (5), 3; mélange vitaminique (6), 1; acétate d'axérophtol, 0,0002; $TiO_2$, 0,5. Ce régime n'est pas additionné de vitamine D; il contient du calcium en quantité convenable (0,06 %) et de façon équilibrée (Ca/P = 1,6). Les rats du deuxième lot, dit lot « vitamine D », reçoivent le régime témoin additionné cette fois de vitamine D en sorte que les animaux reçoivent approximativement 10 U.I. de calciférol par jour. Le régime du troisième lot, dit « lactose », ne diffère de celui du lot témoin que par l'incorporation de 20 % de lactose à la place de la même proportion d'amidon. Ce régime n'est pas additionné de vitamine D.

L'expérience dure 13 mois. De temps à autre, à courts intervalles au début, de moins en moins fréquemment ensuite, on établit le bilan calcique journalier (7). Simultanément on effectue un dosage d'acide citrique dans l'urine (8). A diverses reprises, on détermine la calcémie après prélèvement de sang par incision de la queue (9).

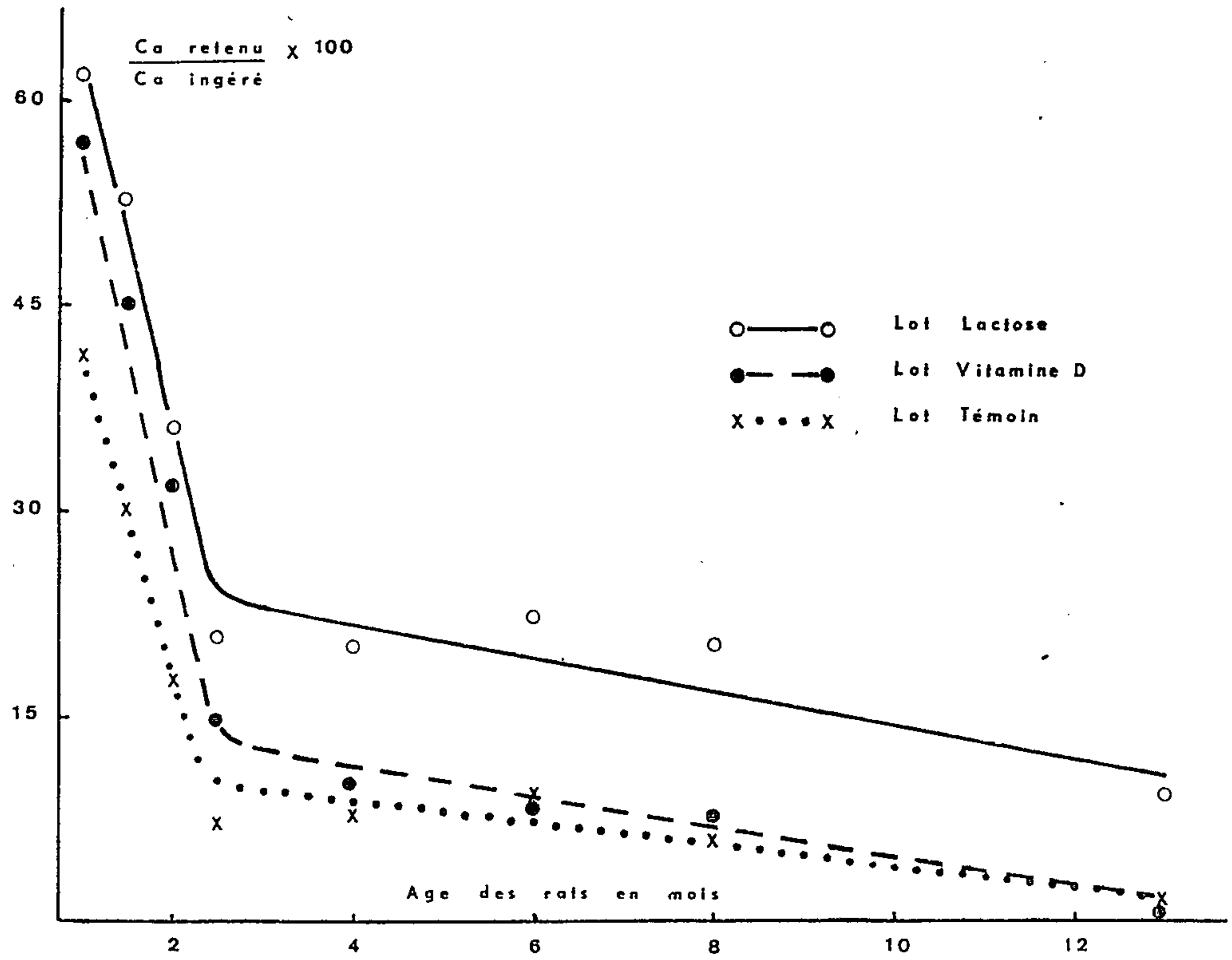
| | Age des rats en mois. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 1,5. | 2. | 2,5. | 4. | 8. | 13. |
| | | | | *Lot « témoin ».* | | | |
| Calcium (mg/j) : | | | | | | | |
| Ingéré ........ | 58 ±7 | 60 ±9 | 62 ±7 | 80 ±9 | 82 ± 8 | 100 ± 9 | 81 ±8 |
| Absorbé ....... | 25 ±4 | 20 ±3 | 12 ±3 | 7 ±2 | 8 ± 2 | 8 ± 1,5 | 5 ±1 |
| Urinaire ....... | 1 ±0,3 | 1 ±0,4 | 1 ±0,3 | 1,5±0,5 | 1,5± 0,4 | 2 ± 0,6 | 3 ±1 |
| Acide citrique urinaire (mg/j) . | 3 ±0,7 | 3 ±0,5 | 2 ±0,6 | 2,5±1 | 1,5± 0,6 | 2 ± 0,5 | 1,6±1 |
| | | | | *Lot « lactose ».* | | | |
| Calcium (mg/j) : | | | | | | | |
| Ingéré ........ | 60 ±6 | 66 ±8 | 68 ±6 | 83 ±8 | 96 ±10 | 103 ±10 | 77 ±9 |
| Absorbé ....... | 40 ±5 | 38 ±5 | 27 ±3 | 22 ±3 | 25 ± 4 | 36 ± 5 | 21 ±4 |
| Urinaire ....... | 2,5±1 | 2,5±0,8 | 2,5±1 | 5 ±1,6 | 6 ± 2 | 14 ± 4 | 14 ±5 |
| Acide citrique urinaire (mg/j) . | 6 ±1 | 13 ±3 | 17 ±3 | 42 ±7 | 26 ± 4 | 35 ± 8 | 25 ±6 |
| | | | | *Lot « vitamine D ».* | | | |
| Calcium (mg/j) : | | | | | | | |
| Ingéré ........ | 63 ±6 | 74 ±9 | 72 ±6 | 89 ±8 | 104 ± 8 | 108 ± 9 | 84 ±9 |
| Absorbé ....... | 38 ±4 | 35 ±6 | 25 ±5 | 15 ±3 | 12 ± 2 | 12 ± 4 | 4 ±9 |
| Urinaire ....... | 2 ±0,5 | 2 ±0,7 | 2 ±0,4 | 2,5±0,1 | 2,5± 0,8 | 2,5± 1 | 3 ±1,4 |
| Acide citrique urinaire (mg/j) . | 7 ±2 | 12 ±2 | 14 ±4 | 17 ±4,5 | 9 ± 2 | 8 ± 2,5 | 6 ±1,5 |

*Résultats.* — Pour tous les âges auxquels les rats ont été examinés, la moyenne des valeurs quotidiennes de l'ingestion, de l'absorption et de l'excrétion urinaire de calcium, ainsi que la teneur en acide citrique de l'urine est, pour chacun des lots, relevée dans le tableau. Chaque valeur moyenne est suivie des valeurs de la déviation standard. Le coefficient d'utilisation du calcium, pourcentage retenu du calcium ingéré, fait l'objet du graphique.

Les résultats relatifs aux échanges de calcium, l'aspect des courbes représentant l'utilisation de cet élément révèlent, dans chacun des trois lots, deux périodes dont la délimitation, à l'âge de deux mois et demi, suit de peu l'époque de la puberté. Dans la première période, qui débute au sevrage et dure moins de deux mois, l'utilisation calcique est intense et rapidement décroissante. Puis vient une seconde période, d'apparence stationnaire où une utilisation calcique affaiblie diminue trop lentement pour que paraisse un changement notable entre deux examens consécutifs.

Dans la première période, prépubertaire, la présence dans le régime de lactose ou de vitamine D accroît considérablement l'utilisation du calcium. Dans la seconde période le lactose continue d'assurer une importante rétention calcique, tandis que la vitamine D perd cette

propriété, les animaux qui reçoivent cette vitamine s'alignant alors, du point de vue de la rétention calcique, sur les rats « témoins » privés de facteur d'utilisation.




*Discussion.* — Dans les semaines qui suivent le sevrage, l'accroissement d'utilisation calcique causé indistinctement par l'ingestion de vitamine D ou de lactose est essentiel puisque l'animal se trouve préservé de la carence physiologique en calcium. Ce point qui a fait l'objet d'exposés séparés est ici hors de propos [10].

La discrimination entre les effets du lactose et de la vitamine D, observée au cours de la période postpubertaire, discrimination qui succède à une similitude d'action offre un regain d'intérêt dans l'étude de ces deux facteurs.

Un certain nombre d'observations conduisent à considérer que les animaux dont le régime contient de la vitamine D ont, pour ce qui est de l'utilisation calcique, un comportement normal. Les dosages de calcium sérique n'ont jamais révélé le moindre indice d'une utilisation calcique insuffisante. La teneur en acide citrique urinaire, relativement très élevée pour une basse teneur en calcium indique que cet acide, dont l'os est fort riche, n'est pas dans l'urine pour de simples raisons de neutralisation. A teneur en calcium semblable, l'urine des rats « témoin » renferme beaucoup moins d'acide citrique. Les os longs de quelques animaux du lot « vitamine D » sacrifiés en fin d'expérience, présentent un aspect normal.

A considérer comme bon le comportement des rats qui reçoivent de la vitamine D, quelle signification donner à l'énorme rétention calcique consécutive à l'ingestion de lactose ? L'automatisme est le caractère dominant de l'action du lactose sur la rétention du calcium. Peu après l'administration simultanée de lactose, $^{45}Ca$ se fixe dans le même temps et au même taux dans les os de tous les animaux ([11]). Chez le jeune Rat, les quantités de calcium retenues croissent avec les quantités de lactose ingérées, bien au-delà des quantités de calcium nécessaires ([4]). Aussi dans l'expérience présente, le puissant effet du lactose sur la rétention calcique à l'âge où, normalement, cette rétention pourrait s'estomper, pour insolite qu'elle soit, ne saurait surprendre.

Différent de la vitamine D, essentiellement régulatrice, le lactose apparaît, dans ces observations, comme un agent impératif de rétention calcique. Pour quelles raisons ces deux facteurs d'abord semblablement actifs sont-ils devenus si différents ? Le fait qu'ils pourraient l'un et l'autre, dans un premier temps, agir par inhibition du métabolisme énergétique ([12]) n'explique pas pourquoi la vitamine cesse d'accroître l'utilisation calcique tandis que le lactose continue de le faire. Pourtant les doses respectives auxquelles ces deux facteurs agissent sont si différentes que leur mode d'intervention dans un mécanisme ne saurait être du même ordre, la vitamine pouvant servir à la manière d'une coenzyme et le lactose en qualité de substrat.

Les rats qui, depuis un long temps, reçoivent du lactose renferment beaucoup plus de calcium que ceux des autres lots, notamment deux fois plus que ceux du lot « témoin ». Quelles peuvent être les conséquences de cette énorme rétention ? La plus grande partie, sinon la totalité de ce calcium, doit être dans les os. Comment s'en trouvent-ils ? Une étude particulière répondra à cette question, tandis que devra être recherché si des tissus, autres que le tissu osseux, présentent des signes d'imprégnation calcique, concrète ou diffuse.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme J. Gambier et Mlle H. Saussay.

(2) L. Quenette, *Thèse de Doctorat en Médecine*, Paris, 1963.
(3) J. Causeret, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1953.
(4) Y. Dupuis, P. Brun et P. Fournier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2230.
(5) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.
(6) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 550.
(7) P. Fournier, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1343.
(8) H. Weil-Malherbe et A. Bone, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 377.
(9) G. Kingsley et O. Robnett, *Amer. J. Clin. Path.*, 27, 1957, p. 223.
(10) Y. Dupuis et P. Fournier, *Transfer of calcium and strontium across biological membranes*, Academic Press, Inc., New York, 1963, p. 277.
(11) F. Lengemann, R. Wasserman et C. Comar, *J. Nutr.*, 68, 1959, p. 443.
(12) P. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 337.

(*Laboratoire de Physiologie des Vitamines de l'École Pratique des Hautes Études, 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.*)

ENDOCRINOLOGIE DES INVERTÉBRÉS. — *Fonction gonadotrope de la* pars intercerebralis *chez le mâle de* Locusta migratoria *L.* (*Orthoptère*). Note (*) de M. **Adrien Girardie**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des femelles élevées avec des mâles, dont la *pars intercerebralis* a été cautérisée, pondent des oothèques, mais les œufs ne se développent pas.

Nous savons que la destruction de la *pars intercerebralis* chez la femelle de *Locusta migratoria* [A. Girardie ([1])] empêche le complet développement des œufs dans les ovaires. L'absence de *pars intercerebralis* chez le mâle a-t-elle des conséquences aussi graves sur sa fécondité? Nous exposons ici les résultats obtenus sur l'activité génitale mâle après cautérisation de la *pars intercerebralis* sur des mâles, phase grégaire, 6 à 18 h après leur métamorphose.

Les méthodes expérimentales sont celles décrites dans une Note précédente ([2]). Pour permettre une cicatrisation rapide, nous isolons dans la salle d'élevage chaque opéré pendant 48 h. Quelques heures après l'opération, l'animal retrouve ses activités de vie normale : il marche, saute et se nourrit. Passées ces 48 h, nous réunissons dans une même cage deux mâles opérés et une femelle vierge, phase grégaire, qui s'est métamorphosée le même jour que les deux mâles. Les témoins sont placés dans les mêmes conditions expérimentales et subissent un simulacre d'opération laissant leur *pars intercerebralis* intacte.

Nous avons réalisé six séries expérimentales, chaque série comprend deux mâles opérés et une femelle. Les premières pontes surviennent aussi bien dans les cages des témoins que dans celles des opérés vers le 15^e^ jour qui suit la métamorphose. Les deuxièmes pontes succèdent aux premières 7 jours après.

Les femelles qui sont au contact de mâles témoins pondent leurs oothèques dans le sable légèrement humide qui se trouve dans le pondoir placé au fond de chaque cage. Chaque ponte contient un nombre variable d'œufs (*voir* tableau). Le développement embryonnaire dure 14 jours à température de 31°C.

*Nombre d'œufs par ponte.*

| | Premières pontes. | | | | | | Deuxièmes pontes. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | P 1. | P 2. | P 3. | P 4. | P 5. | P 6. | P' 1. | P' 2. | P' 3. | P' 4. | P' 5. | P' 6. |
| Témoins.......... | 38 | 41 | 57 | 58 | 65 | 72 | 42 | 47 | 49 | 56 | 61 | 69 |
| Opérés........... | 28 | 37 | 48 | 55 | 57 | 64 | 35 | 36 | 43 | 47 | 52 | 56 |

Les femelles qui sont avec des mâles dont la *pars intercerebralis* a été cautérisée pondent également des œufs, mais cette fois elles ne déposent pas leurs oothèques dans les pondoirs mais sur le support métallique qui

se trouve dans la cage ou à côté du pondoir. Les oothèques ne sont pas régulières comme chez les témoins, mais elles sont fragmentées, nous devons immédiatement les recueillir pour les enfouir dans du sable humide sinon les œufs subiraient une dessiccation néfaste. Ces pontes sont conservées dans une étuve à température constante de 31°C. Sur les six premières pontes recueillies, quatre (P1, P3, P5, P6) n'ont montré aucune manifestation de développement embryonnaire : les œufs sont restés petits, sont devenus mous alors que leur surface se plissait au bout de 7 jours et ils ont fini par se nécroser; 29 œufs de P2 et 42 de P4 subissaient les mêmes phénomènes de dégénérescence alors que les autres œufs de ces deux pontes commençaient un début de développement embryonnaire : ces œufs sont restés fermes, ont augmenté de taille, leur surface étant toujours lisse. Six éclosions provenant de P4 sont intervenues au terme du 13e jour d'incubation, deux de ces larves sont mortes dès leur éclosion tandis que les quatre autres ont vécu 3 à 4 jours. Il n'y a pas eu d'autres éclosions et au bout de 20 jours d'incubation les œufs se sont nécrosés. Les deuxièmes pontes sont restées stériles, il n'y a pas eu de début de développement. D'autre part, nous n'avons jamais pu observer de mâles opérés en train de copuler alors que les copulations sont fréquentes dans les cages des témoins.

Il est évident, d'après ces résultats expérimentaux, que la *pars intercerebralis* chez *Locusta* joue un rôle important dans le comportement et l'activité sexuels du mâle. L'éclosion de six larves et le début de développement embryonnaire de quelques œufs doivent être attribués à un développement parthénogénétique [J. Bergerard et J. Seuge ([3])]. Nos résultats sont à rapprocher de ceux de K. U. Clarke et de P. Langley ([4]) qui, par ablation du ganglion frontal chez *Locusta*, obtiennent une rétention de la neurosécrétion dans les cellules neurosécrétrices protocérébrales et une « stérilité » chez le mâle.

(*) Séance du 24 février 1964.

([1]) A. Girardie, *Rôle de la* pars intercerebralis *chez* Locusta migratoria *L.* (*Orthoptère*) (*Proc. XVIth Intern. Cong. Zool.*, 2, 1963, p. 117); *Action de la* pars intercerebralis *sur le développement de* Locusta migratoria *L.* (*Orthoptère*) [*J. Ins. Physiol.*, 1964 (sous presse)].

([2]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2893.

([3]) J. Bergerard et J. Seuge, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 93, 1959, p. 16-37.

([4]) K. U. Clarke et P. Langley, *Nature*, 194, 1962, p. 160-162; 198, 1963, p. 811-812.

(*Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Effets de l'ablation du complexe pituitaire chez le Têtard du Crapaud accoucheur* Alytes obstetricans (Laur.). Note (*) de M. **Christian Rémy**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les opérés, voraces et vigoureux, ont leur morphogenèse bloquée au stade atteint lors de l'ablation, ou au stade suivant. La croissance se poursuit comme chez les témoins, et atteint la taille prémétamorphique. L'opération semble dissocier, chez les Amphibiens, deux facteurs d'origine thyroïdienne : un facteur morphogénétique supprimé par l'opération (suppression de la thyréostimuline), et un facteur de croissance qui subsiste, et serait indépendant de la pituitaire.

Courante chez l'Amphibien anoure adulte, l'ablation du complexe pituitaire (adéno- et neurohypophyse) chez les larves n'a pas fait l'objet, à notre connaissance, de travaux à long terme depuis ceux déjà anciens de L. Adler (1), de B. Allen (2) et de P. E. Smith (3).

Le Crapaud accoucheur éclôt à un stade trop avancé pour que les méthodes d'Allen ou de Smith soient utilisables. La cautérisation électroignée, trop brutale, n'ayant donné à Adler que de rares réussites (3 sur 1200), nous avons adopté une voie d'accès nouvelle et nous avons pu réaliser, chez tous les stades têtards d'*Alytes*, l'ablation du complexe pituitaire. Nous indiquons ici les conséquences principales de l'opération.

*Suites opératoires.* — La mortalité est rapidement tombée à 1 ou 0,5 %; comportement normal, appétit plutôt exagéré; vivacité remarquable. Pâlissement progressif des téguments et installation, en 10 jours environ, d'une teinte gris doré.

*Devenir lointain.* — Il ressort du tableau I que les opérés ont une morphogenèse bloquée au stade atteint lors de l'intervention. Quelques sujets cependant ont atteint le stade suivant, soit par suite d'une certaine « vitesse morphogénétique acquise », soit, peut-être, grâce à la présence d'un minuscule lambeau de *pars anterior* qui se serait nécrosé par la suite et n'aurait pu être décelé. En effet, à l'exception des deux animaux qui se sont métamorphosés et qui avaient subi une opération imparfaite, l'examen histologique des opérés morts ou fixés a révélé une ablation complète du complexe, même chez les animaux ayant avancé d'un stade. Après opération simulée (« témoins chirurgicaux »), la métamorphose s'étant produite normalement, le choc opératoire ne peut être la cause de l'arrêt de la morphogenèse.

Actuellement, les différents survivants des quatre premières séries d'opérations sont approximativement tous de même taille, quel que soit le stade auquel ils aient été bloqués au moment de l'opération. Ces animaux ont un poids et une taille semblables à ceux atteints par les têtards d'*Alytes* normaux se métamorphosant au printemps (4).

De nouvelles séries d'opérés (5$^e$ : 15 sujets au stade $B_1$ le 24 septembre, et 6$^e$ : 15 au stade D le 30 octobre) ont été systématiquement toisés et

TABLEAU I.

| | Dates. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 18 juil. 1963 (*). | 20 juil. 1963. | 2 nov. 1963. | 18 nov. 1963. | 10 fév. 1964. |
| Nb. de jours après l'opér.... | – | 2 | 107 | 123 | 207 |
| Opérés (*a*), Nb. et stade.... | 25 $B_1$ | 7 $B_1$ † <br> Mort. post-opér. | – | 1 métam. <br> op. inc. | 12 $B_1$ † <br> 12 viv<sup>ts</sup> (2 D-10 $B_1$) |
| Témoins, Nb. et stade...... | 8 $B_1$ | – | 4 métam. | – | 4 viv<sup>ts</sup> (D) (*b*) |

| | Dates. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 19 juil. 1963 (*). | 21 juil. 1963. | 9 sept. 1963. | 27 sept. 1963. | 10 fév. 1964. |
| Nb. de jours après l'opér.... | – | 2 | 52 | 70 | 206 |
| Opérés, Nb. et stade....... | 15 $B_3$ | 2 $B_3$ † <br> Mort. post-opér. | – | 1 métam. <br> op. inc. | 10 † (3 C-7 $B_3$) <br> 4 viv<sup>ts</sup> (1 C-3 $B_3$) |
| « Témoins-chirg. » Nb. et stade (*c*)............... | 5 $B_3$ | – | Tous métam. | – | – |
| Témoins, Nb. et stade...... | 5 $B_3$ | – | Tous métam. | – | – |

| | Dates. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 26 juil. 1963 (*). | 28 juil. 1963. | 10 sept. 1963. | 3 oct. 1963. | 10 fév. 1964. |
| Nb. de jours après l'opér.... | – | 2 | 46 | 69 | 199 |
| Opérés, Nb. et stade....... | 15 D | Mort. post-opér. <br> nulle | – | 5 D † <br> 10 D viv<sup>ts</sup> | 10 D † <br> 5 D viv<sup>ts</sup> |
| Témoins, Nb. et stade...... | 10 D | – | Tous métam. | – | – |

| | Dates. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 30 juil. 1963 (*). | 5 août 1963. | 26 août 1963. | 30 oct. 1963. | 10 fév. 1964. |
| Nb. de jours après l'opér.... | – | 6 | 27 | 92 | 195 |
| Opérés, Nb. et stade....... | 12 E | Mort. post-opér. <br> nulle | – | 2 † (1 F-1 E) <br> 10 viv<sup>ts</sup> (2 F-8 E) | 6 † (3 F-3 E) <br> 6 viv<sup>ts</sup> (6 E) |
| Témoins, Nb. et stade...... | 6 E | – | Tous métam. | – | – |

(*) Jour de l'opération.

†, *morts*; *Viv<sup>ts</sup>*, vivants; *Mort. post. opér.*, mortalité post-opératoire: *Nb*, nombre. *Op. inc.*, opération incomplète.

(*a*) Stade $B_1$ : Bourgeons des pattes postérieures rudimentaires. Stades $B_3$ : Pattes postérieures avec palette terminale.
Stade C : Pattes postérieures avec doigts ébauchés. Stade D : Genou des pattes postérieures apparent.
Stade E : Genou débordant le contour de l'animal vu de dos. Stade F : Pattes antérieures sorties.

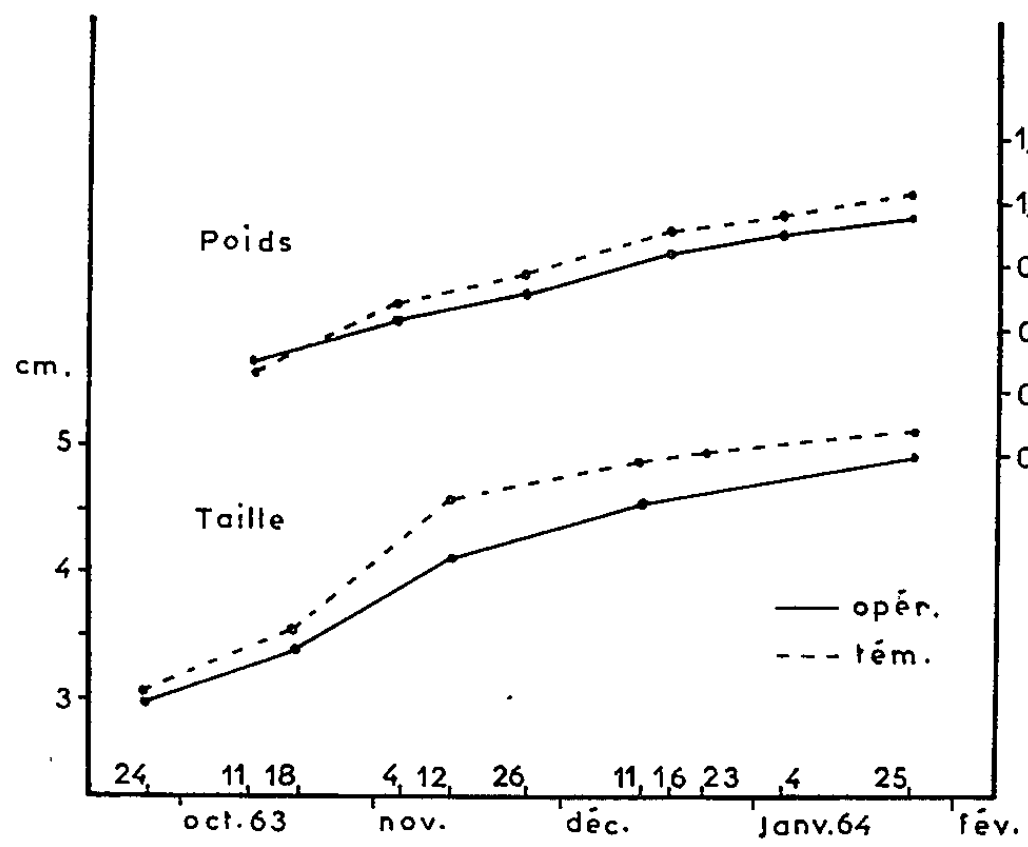
(*b*) Les têtards d'*Alytes* se trouvant au stade $B_1$ au mois de juillet ne se métamorphosent généralement qu'au printemps suivant.

(*c*) « Témoins chirg. » : Témoins chirurgicaux, animaux ayant subi un simulacre d'opération, l'hypophyse étant laissée intacte

pesés. Les courbes de croissance (courbes 1) des opérés et des témoins de la 5<sup>e</sup> série sont, on le voit, pratiquement semblables, celles des opérés étant très légèrement au-dessous de celles des témoins. Ceci est dû à deux sujets qui sont constamment restés plus petits que les autres, fait constaté aussi dans d'autres séries. Les courbes de croissance des opérés au stade D, non données ici, sont superposables à celles des témoins. Trois mois après la date de l'opération, la taille et le poids moyens des opérés sont passés de 57 mm et 1527 mg à 61 mm et 2 082 mg, ceux des témoins de 57 mm et 1545 mg à 62 mm et 2163 mg.

Ainsi, l'ablation du complexe pituitaire arrête la morphogenèse mais n'arrête pas la croissance des têtards d'*Alytes*. Les rares nains obtenus feront l'objet d'une enquête supplémentaire. Sont-ils seulement des hypotrophiques sporadiques existant dans tous les élevages ?

Les résultats publiés indépendamment par Allen et Smith eurent un grand retentissement. Compte tenu des conceptions, à l'époque peu avancées, sur les hormones adénohypophysaires, leurs comptes rendus apparaissent en partie contradictoires et obscurs. Ils avaient obtenu, à partir de leurs embryons de Grenouille opérés, des têtards grandissant sans difformités, mais dont la taille linéaire (pas de poids indiqués) n'était que




les 4/5e de celle des témoins; ces têtards étaient très vigoureux et résistants aux maladies qui frappaient les témoins (Smith), mais non aux variations du milieu aquatique (Allen).

En ce qui concerne l'état de la thyroïde, nos opérés diffèrent des opérés d'Allen ou de Smith, qui, d'ailleurs, ne sont pas d'accord; les images que nous avons observées sont très différentes des figures fournies par Smith (très petites glandes 1/20 en volume, à vésicules peu nombreuses, espacées et contenant peu ou pas de colloïde). Au contraire, les nôtres ont des follicules pleins de colloïde bien colorable, sans images de résorption, il est vrai. Pour Allen, glandes de taille sensiblement normale, follicules de diamètre moindre.

Or, les têtards d'*Alytes* privés de diencéphale ([5]) présentent une croissance très nette que nous avions attribuée à l'activité de la pituitaire préservée par la technique employée. Il semble qu'en l'absence de préhypophyse, donc de thyréostimuline, la thyroïde puisse assurer une croissance larvaire subnormale, mais non la métamorphose. Cette dissociation n'avait pas été, semble-t-il, appréciée à sa juste valeur par Allen

et Smith. Les deux glandes peuvent-elles se suppléer l'une l'autre chez les Amphibiens pour assurer la croissance ? De nouvelles expériences en cours permettront peut-être de le savoir.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) L. ADLER, *Arch. Entwick Mech.*, 39, 1914, p. 21-45.

(2) B. M. ALLEN, *Anat. Rec.*, 11, 1916, p. 486.

(3) P. E. SMITH, *Anat. Rec.*, 11, 1916, p. 57-64.

(4) *Voir* tableau I *b*.

(5) CH. RÉMY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 567.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Bordeaux.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Inhibition précoce de la consommation d'oxygène de l'intestin embryonnaire de Poulet en culture organotypique provoquée par une irradiation aux rayons X.* Note (*) de MM. **Georges Le Douarin** et **Jean-Michel Kirrmann**, transmise par M. Étienne Wolff.

Une irradiation aux rayons X à la dose de 7 500 r diminue d'environ 20 % la consommation d'oxygène de l'intestin embryonnaire en culture. Cet effet s'observe déjà 1 h après l'intervention.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié les effets à long terme d'une irradiation aux rayons X sur la respiration et la glycolyse d'organes embryonnaires en culture organotypique. Les résultats obtenus ont montré une phase de récupération suivant une inhibition initiale de la consommation d'oxygène des explants irradiés. Cependant la méthode utilisée [technique manométrique de Warburg modifiée (2)] n'a pas permis l'étude précise de cet effet précoce, la première mesure ne pouvant être effectuée que 10 h après le début de l'expérience. Nous avons utilisé une technique microspirométrique permettant d'effectuer des mesures répétées de la consommation d'oxygène des explants dès la fin de l'irradiation.

*Matériel et méthodes.* — Nous nous sommes adressés à l'intestin de l'embryon de Poulet au 12e jour de l'incubation. Les explants reçoivent une dose de 7 500 r fournie par un appareil Picker X-rays à anode de tungstène fonctionnant sans filtre additionnel sous une tension de 60 kV et à une intensité de 15 mA (distance source-cible : 11 cm; filtration inhérente : 5 mm Al; couche demi-absorbante : 1 cm d'eau). Les organes sont placés pendant l'irradiation dans des enceintes thermostatées à 38°C. Immédiatement après, les cultures sont transférées dans les microspiromètres au bain-marie à 38°C. Les microspiromètres sont constitués d'un tube gradué ajusté sur le récipient de culture. Le déplacement d'un index coloré indique la consommation d'oxygène en fonction du temps; le gaz carbonique est absorbé par un alcali. A la fin de chaque expérience les explants sont minéralisés et leur teneur en azote total est mesurée par la méthode de Nessler.

*Résultats.* — La consommation d'oxygène des explants a été établie pendant deux périodes d'environ 2 h avant et après l'irradiation. Cette consommation est exprimée en microlitres d'oxygène par microgramme d'azote. Nous avons expérimenté sur 22 cas représentant une teneur globale en azote total de 9.424 μg.

Les courbes moyennes établies à partir de ces 22 cas sont représentées sur la figure 1. On voit que chaque courbe débute par une période de stabilisation thermique se traduisant par une augmentation progressive de la consommation d'oxygène entre les intervalles de temps successifs. Ensuite les valeurs obtenues par unité de temps deviennent constantes et le tracé

représentatif des valeurs cumulées devient une droite. La période de stabilisation dure environ 1 h. La pente de la partie rectiligne de la courbe exprime la consommation d'oxygène par unité de temps et par microgramme d'azote.

Les résultats ainsi exprimés sont les suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Consommation d'oxygène des explants irradiés. | Avant l'irradiation : | 0,060 $\mu l\ O_2/\mu g\ N.h$, |
| | Après l'irradiation : | 0,046 $\mu l\ O_2/\mu g\ N.h$. |

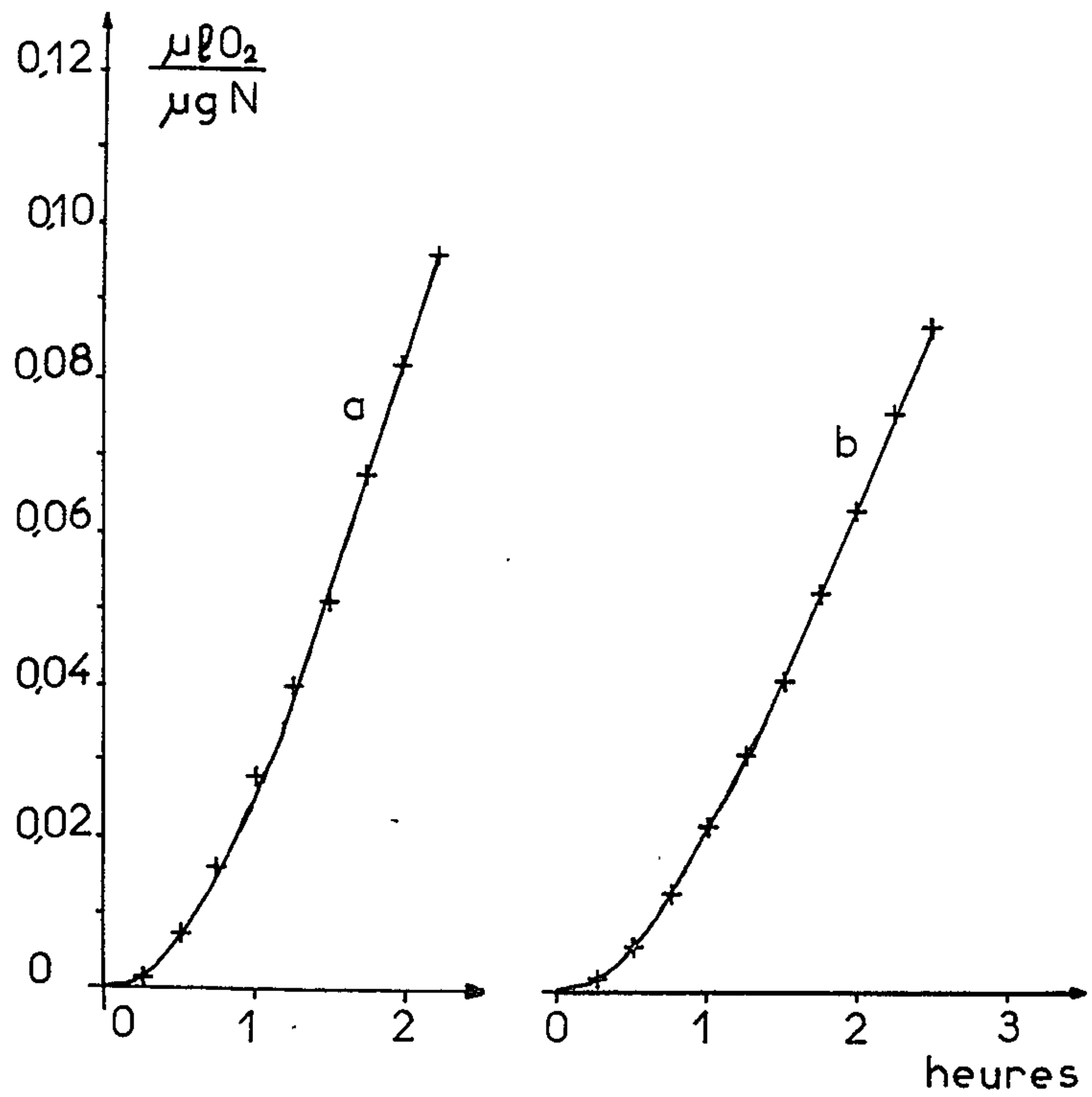



Fig. 1. — Courbes représentatives de la consommation d'oxygène des explants avant (*a*) et après (*b*) l'irradiation, en fonction du temps.

Il apparaît ainsi que l'irradiation à la dose de 7 500 r provoque une inhibition de la respiration qui est de l'ordre de 20 %. Ces résultats numériques sont en accord avec ceux qui avaient été extrapolés d'après les courbes obtenues par la méthode manométrique. L'inhibition de la respiration est observée dès le début de la partie linéaire des courbes, c'est-à-dire environ 1 h après l'irradiation. Cet effet des rayons X est donc d'apparition précoce et précède les radiolésions cellulaires irréversibles.

Il était nécessaire de vérifier que la respiration des explants n'était pas influencée par les manipulations inhérentes à la technique d'irradiation et de culture. En particulier, les variations de la température ont été réduites dans toute la mesure du possible mais n'ont pu être totalement évitées. Nous avons par conséquent effectué une série de mesures sur des explants

témoins ayant subi les mêmes manipulations que précédemment à l'exclusion de l'irradiation. Cinq cas, représentant 1577 μg d'azote ont été utilisés.

Les courbes de la figure 2 montrent qu'on retrouve après une période de stabilisation thermique une pente identique à celle obtenue au début de l'expérience. Les valeurs numériques sont les suivantes :

| Consommation d'oxygène des explants témoins. | Première mesure : | 0,056 μl $O_2$/μg N.h, |
| --- | --- | --- |
| | Deuxième mesure : | 0,059 μl $O_2$/μg N.h. |

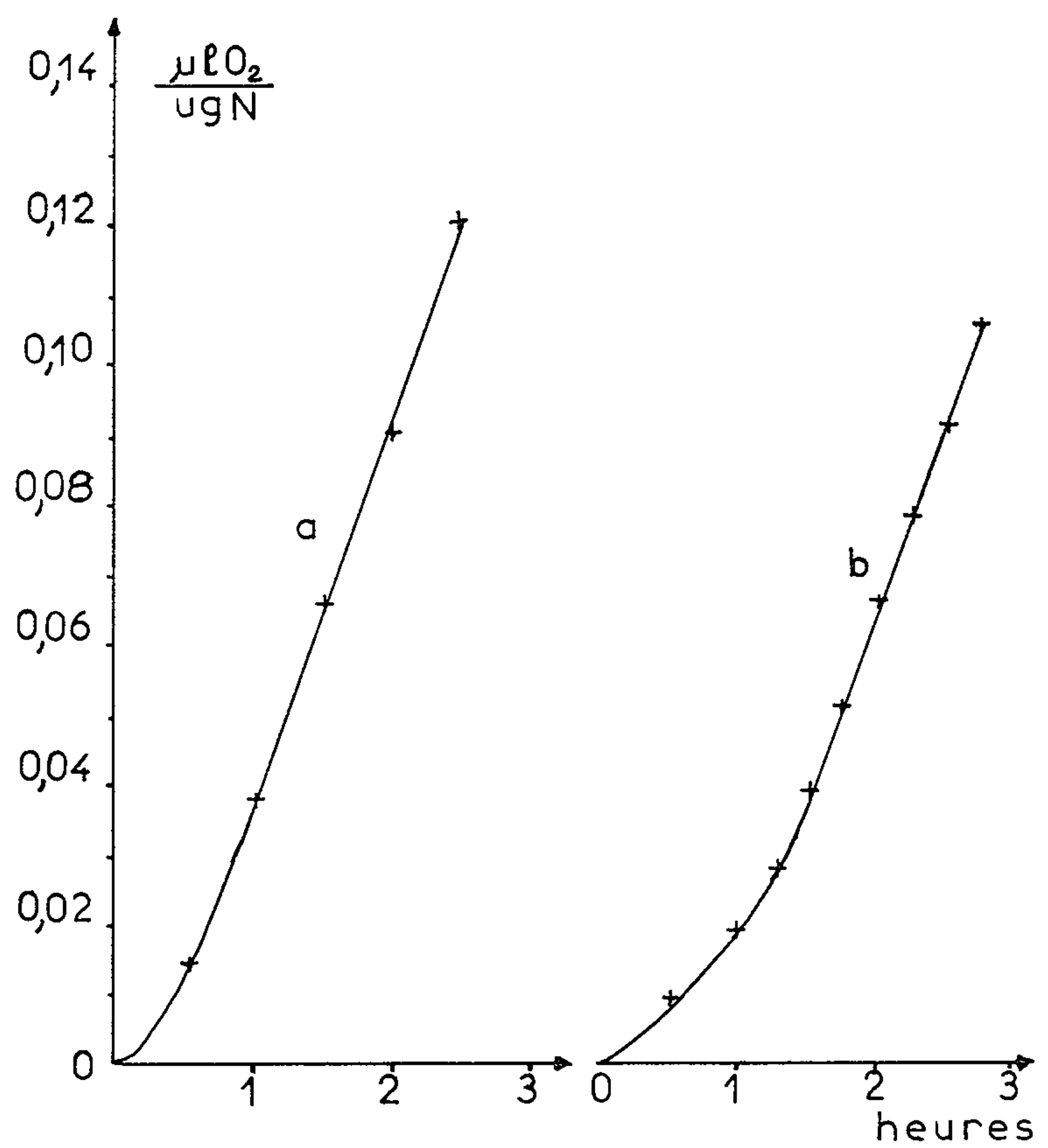



Fig. 2. — Courbes représentatives de la consommation d'oxygène d'explants témoins avant (*a*) et après (*b*) les manipulations inhérentes à la technique d'irradiation et de culture.

L'effet obtenu après l'irradiation est donc bien dû à cette intervention.

Il convient de remarquer que l'inhibition de la respiration n'est pas uniforme chez tous les explants irradiés. L'effet est important dans certains cas, nul dans d'autres. L'importance de cet effet est distribuée de la manière suivante dans la série expérimentale réalisée :

| Inhibition de la respiration (%). | Nombre de cas. | Inhibition de la respiration (%). | Nombre de cas. |
| --- | --- | --- | --- |
| 0 | 3 | 21 à 40 | 5 |
| 1 à 20 | 10 | 41 à 50 | 3 |

*Conclusions.* — Les expériences effectuées permettent de conclure que les rayons X exercent une action inhibitrice précoce sur la consommation d'oxygène d'organes embryonnaires en culture organotypique. Cet effet s'observe déjà 1 h environ après l'irradiation et est de l'ordre de 20 % pour une dose de 7 500 r. Cet effet est réversible, comme nous l'avons montré antérieurement.

L'étude de la production d'acide lactique par les explants et de l'activité spécifique de la déhydrogénase lactique est actuellement en cours.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) J. M. KIRRMANN et G. LE DOUARIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3235.

(2) F. BERMANN, *Arch. Sc. Physiol.*, 1964 (sous presse).

*(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherche des L-inositol, L-québrachitol et D-pinitol dans quelques groupes botaniques. Présence de l'acide shikimique dans le* Mammea americana *L. (Guttifères)*. Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Le présent travail a pour objet de rechercher le L-inositol chez quelques Composées et Euphorbiacées et le D-pinitol chez quelques Tamaricacées et plantes de familles voisines. Il mentionne également d'autres substances rencontrées au cours de cette étude : hétérosides, acide shikimique, etc.

Toutes les espèces examinées ([1]) ont été traitées par une méthode d'extraction déjà décrite ([2]) qui s'est révélée efficace dans le cas des faibles teneurs. Les composés isolés ont été identifiés par leur forme cristalline, leur point de fusion, leur pouvoir rotatoire et leur spectre d'absorption dans l'infrarouge comparé à celui d'une substance de référence ([3]).

L-Inositol : 1. Composées. — Le L-inositol a déjà été signalé chez 12 espèces de Composées ([4]). En vue de préciser sa répartition dans cette famille, je l'ai recherché dans les feuilles ou tiges vertes feuillées de 41 espèces nouvelles énumérées ci-dessous (genres classés selon Engler). Le L-inositol a été isolé des 16 espèces marquées (+); il n'a pas pu être mis en évidence dans les 25 espèces marquées (—) :

1° *Tubuliflores.* — Eupatorieæ : *Eupatorium Ayapana* Vent. (—). — Astereæ : *Boltonia asteroides* L'Hérit. (—); *Aster ericoides* L. (—); *Erigeron canadensis* L. (—); *Agathæa amelloides* DC. (—). — Heliantheæ : *Melampodium perfoliatum* H., B. et K. (—); *Silphium integrifolium* Michx (+); *Ambrosia artemisifolia* L. (—); *Tithonia tagetiflora* Desf. (—); *Verbesina encelioides* Benth. et Hook. (—); *Coreopsis grandiflora* Nutt. (+); *Bidens pilosa* L. (+); *Cosmos bipinnatus* Cav. (+); *Tridax trilobata* Hemsl. (—). — Helenieæ : *Helenium autumnale* L. (+); *Tagetes erecta* L. (—); *T. patula* L. (+) (seulement dans les tiges). — Anthemideæ : *Lasiospermum radiatum* Trevir. (—); *Santolina Chamæcyparissus* L. (—); *Achillea Ptarmica* L. (+); *Chrysanthemum carinatum* Schousb. (—). — Senecioneæ : *Doronicum Pardalianches* L. (—); *Senecio Cineraria* DC. (+); *S. Jacobæa* L. (+); *S. nemorensis* L. (—). — Calenduleæ : *Tripteris Vaillantii* Decne (—). — Arctotideæ : *Arctotis stœchadifolia* Berg. (—); *Cryptostemma calendulaceum* R. Br. (—). — Cynareæ : *Echinops sphærocephalus* L. (—); *Cirsium monspessulanum* Hill. (—); *Cynara Carduncułus* L. (—); *Centaurea Cineraria* L. (—); *C. dealbata* Willd. (+); *C. phrygia* L. (+); *C. ruthenica* Lam. (—).

2° *Liguliflores.* — *Cichorium Endivia* L. (—); *Picris hieracioides* Ledeb. (+); *Taraxacum officinale* Wigg. (+); *Mulgedium Bourgæi* Boiss. (+); *Lactuca Scariola* L. (+); *Crepis Dioscoridis* L. (+).

Les rendements sont toujours très faibles (maximum avec les feuilles d'*Helenium autumnale*, en août : 0,02 pour 100 g sec). Il a fallu traiter parfois plus de 500 g de matériel pour obtenir les quelques milligrammes de cyclitol nécessaires pour l'identification. En outre, la présence constante de nitrate de potassium a rendu les purifications difficiles. Le L-inositol a également été extrait des tiges et des capitules d'*Helenium autumnale* et d'*Achillea Ptarmica*.

Ces résultats confirment la répartition sporadique du L-inositol, sans relation apparente avec la systématique des Composées. Les espèces à L-inositol sont disséminées dans les deux sous-familles et semblent surtout nombreuses chez les Liguliflores. Si l'on tient compte des travaux antérieurs, ce cyclitol a été trouvé dans 9 tribus de Tubuliflores (sur 11 examinées). Il établit donc une liaison entre les différents groupes, prouvant l'homogénéité de cette grande famille.

Pour délimiter la répartition du L-inositol, il fallait le rechercher dans des familles voisines. Les 13 espèces suivantes ont été examinées :

Valérianacées : *Valeriana officinalis* L., *Centranthus ruber* DC. — Dipsacacées : *Scabiosa prolifera* L., *S. Pterocephala* L. — Campanulacées : *Campanula carpatica* Jacq., *C. persicifolia* L., *C. pyramidalis* L., *C. rapunculoides* L., *C. Trachelium* L., *Phyteuma spicatum* L., *Platycodon grandiflorum* A. DC., *Lobelia Erinus* L. — Calycéracées : *Acicarpha tribuloides* Juss.

Le L-inositol n'a été obtenu à partir d'aucune de ces plantes; il n'avait pas été rencontré non plus chez 13 autres Dipsacacées examinées pour la recherche du méthylglucoside β [5]. Ainsi, dans l'état actuel de nos connaissances, la répartition du L-inositol ne s'étend pas au-delà des Composées.

Au cours de ces recherches, le viburnitol a été isolé des tiges feuillées du *Santolina Chamæcyparissus* (rendement très faible); ce cyclitol avait déjà été signalé dans trois autres genres d'Anthémidées [6].

Le méthylglucoside β a été isolé des tiges feuillées des *Scabiosa prolifera* et *S. Pterocephala* (Rdt 0,22 %) et des tiges de *Cephalaria leucantha*. Ces résultats s'ajoutent à ceux qui figurent dans une autre Note [5].

2. Euphorbiacées. — Le L-inositol ayant déjà été signalé dans l'*Euphorbia pilulifera* L. (F. P. Hallett et L. M. Parks, 1951) et le latex de l'*Hevea* (R. H. Smith, 1954), j'ai pensé qu'on le retrouverait peut-être chez d'autres Euphorbiacées. Les 14 espèces suivantes ont été examinées (feuilles ou tiges vertes feuillées). Le L-inositol a seulement été isolé de sept d'entre elles, marquées (+) : *Securinega fluggeoides* Müll.-Arg. (—); *Mercurialis perennis* L. (—); *Mallotus philippinensis* Müll.-Arg. (—); *Ricinus communis* L. (—); *Aleurites moluccana* Willd. (—); *Hura crepitans* L. (Sablier) (+); *Euphorbia Cyparissias* L. (+); *E. epithymoides* L. (+); *E. Esula* L. (+); *E. Lathyris* L. (—); *E. Peplus* L. (—); *E. ramipressa* Croizat (—); *E. sylvatica* L. (+); *E. Tirucalli* L. (—); *E. villosa* Waldst. et Kit. (+); *E. virgata* Waldst. et Kit. (+).

Les écorces de rameaux d'*Hura crepitans* en ont également fourni. Rendements partout très faibles. Ainsi, le L-inositol ne se trouve pas chez tous les *Euphorbia*; il semble rare dans les autres genres.

Chez le *Ricinus*, la méthode utilisée a conduit à l'obtention de la ricinine (alcaloïde connu). Les écorces de *Mallotus philippinensis* ont fourni de la bergénine (Rdt 0,2 %); les feuilles en sont dépourvues. Ce dérivé de l'isocoumarine avait déjà été signalé dans le *Mallotus japonicus* Müll.-Arg. (K. Homma, 1939).

3. Fagacées. — En 1955, j'ai signalé la présence d'un itol qui n'avait pas pu être identifié, dans les rameaux et feuilles du *Fagus silvatica* L. De nouvelles extractions ont été effectuées sur des quantités plus importantes de matériel : le composé obtenu est le L-inositol (Rdt, feuilles en septembre 0,004 %). La famille des Fagacées est la troisième dans laquelle on rencontre ce cyclitol.

L-Québrachitol (méthyl-2 L-inositol). — Le québrachitol a été isolé des trois espèces suivantes : Protéacées : *Grevillea Hilliana* F. Muell. (feuilles). — Sapindacées : *Sapindus senegalensis* Poir. (Cerisier du Cayor) (Rdt, feuilles 1,5 %, rameaux 0,7 %). — Apocynacées : *Holarrhena antidysenterica* Wall. (Rdt, feuilles 0,25 %).

Ce cyclitol avait déjà été signalé dans le *Grevillea robusta* A. Cunn. (E. Bourquelot et A. Fichtenholz, 1912) et dans deux espèces de *Sapindus* (V. Plouvier, 1947). Une autre Sapindacée, le *Llagunoa glandulosa* G. Don, n'en a pas fourni. L'*Holarrhena* appartient à la sous-tribu des Alstoniinées où le québrachitol a déjà été rencontré dans d'autres genres.

D-Pinitol (méthyl-3 D-inositol). — Le D-pinitol a été isolé des trois Centrospermées suivantes :

Phytolaccacées : *Phytolacca americana* L. (Raisin d'Amérique) (fruits rouges en octobre, rendement très faible). — Aizoacées : *Drosanthemum floribundum* Schwantes (tiges feuillées, décembre, 0,15 %). — Caryophyllacées : *Saponaria cæspitosa* DC. (tiges feuillées). Ces résultats s'ajoutent à ceux d'études antérieures [(4), (7)].

Lors de précédentes recherches, la méthode d'extraction sans défécation avait fourni à partir d'une Tamaricacée, une quantité minime d'un itol non identifié. J'ai repris l'étude de cette famille en y ajoutant celle de quelques plantes voisines. Les 11 espèces examinées (feuilles ou tiges vertes feuillées) appartiennent à l'ordre des Pariétales :

Guttifères : *Hypericum patulum* Thunb., *Mammea americana* L. (Abricotier de Saint-Domingue), *Clusia rosea* Jacq. — Frankéniacées : *Frankenia lævis* L. — Tamaricacées : *Tamarix africana* Poir., *T. gallica* L., *T. odessana* Stev., *T. tetrandra* Pall., *Myricaria germanica* Desv. — Violacées : *Hymenanthera dentata* R. Br., *Viola papilionacea* Pursh.

Le D-pinitol a été isolé du *Frankenia* (Rdt 0,04 %) et des cinq Tamaricacées (0,02 à 0,08 %); les rameaux des *Tamarix* et *Myricaria* n'en ont pas

fourni. Ainsi, les Frankéniacées et Tamaricacées s'ajoutent aux 13 familles de Dicotylédones où le D-pinitol avait déjà été signalé.

Par leur anatomie florale, les Frankéniacées sont voisines des Caryophyllacées-Silénoïdées; le pinitol du *Frankenia* accentue le rapprochement de ces deux familles, établissant une liaison entre les Centrospermées et Pariétales. Le pinitol des Tamaricacées confirme les affinités botaniques de cette famille avec les Cistacées où ce composé existe dans les genres *Halimium* et *Helianthemum* ([8]). Ces derniers qui étaient isolés parmi les Pariétales sans pinitol se trouvent maintenant rattachés aux Caryophyllacées. Les Guttifères et Violacées restent en dehors de ce groupe.

Les écorces de *Tamarix gallica* et *Myricaria germanica* ont fourni une cristallisation qui donne, avec $H_2SO_4$, la coloration bleu pourpre caractéristique du syringoside (quantité obtenue insuffisante pour une identification sûre). Les tiges vertes feuillées en sont dépourvues.

ACIDE SHIKIMIQUE. — Dans la liqueur acétonique d'épuisement des feuilles de *Mammea americana* (janvier) s'est formée une masse cristallisée impure représentant 12 % du matériel traité. Une défécation à l'acétate neutre de plomb a laissé 7 % d'acide shikimique brut jaunâtre, purifiable par cristallisation dans l'ester acétique. Ce composé a également été obtenu, mais en quantité très faible, à partir des rameaux.

Des dosages d'acidité libre hydrosoluble ont été effectués sur le matériel sec : feuilles 2,15 g de $H_2SO_4$ pour 100 g, rameaux 0,65. Après défécation, l'acidité des feuilles n'est plus que 1,80, celle des rameaux 0,22. Les teneurs en acide shikimique calculées d'après ces acidités n'expliquent pas les déviations lévogyres importantes des liqueurs déféquées (respectivement 40 et 13°, pour 100 g = 100 ml), d'où la présence possible d'acide shikimique combiné (fait analogue déjà constaté chez les Anacardiacées). Les feuilles de quelques autres Guttifères (*Hypericum calycinum*, *Mesua ferrea*, *Calophyllum antillanum*, *Clusia rosea*) ont des acidités faibles et des déviations peu lévogyres; elles semblent dépourvues d'acide shikimique.

*En résumé*, le L-inositol a été isolé de 16 Composées, 7 Euphorbiacées et une Fagacée, le D-pinitol d'une Aizoacée, une Frankéniacée et 5 Tamaricacées, le viburnitol du *Santolina Chamæcyparissus*, la bergénine du *Mallotus philippinensis*, le méthylglucoside β de deux *Scabiosa*, l'acide shikimique du *Mammea americana*.

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) La plupart des espèces proviennent des collections du Muséum.

([2]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 360.

([3]) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'Infrarouge, Faculté de Pharmacie).

([4]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1770.

([5]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1397.

([6]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 131.

([7]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1678; 244, 1957, p. 382.

([8]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2423.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Variations de l'activité enzymatique et de quelques constituants du latex durant la saignée de l'*Hevea brasiliensis. Note (*) de M. **Jean d'Auzac**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de fractions successives de latex provenant d'une même saignée fait ressortir, du début à la fin de l'écoulement, des variations importantes, qui concernent notamment la réduction du rendement de la biosynthèse du caoutchouc et la diminution des teneurs en glucides et en phosphore énergétique.

On constate expérimentalement une très grande variabilité de l'activité enzymatique *in vitro* lors de l'incubation de substrats marqués, tel l'acétate, dans des latex provenant d'hévéas différents, même si ces arbres appartiennent à un même clone. Aussi, avons-nous signalé antérieurement qu'il est nécessaire de se placer dans des conditions très particulières pour pouvoir faire apparaître certaines relations entre l'activité de divers systèmes enzymatiques et la production des arbres ([1]). En vue d'approfondir le problème de cette variabilité, encore compliquée par l'existence de variations journalières, nous avons recherché si diverses activités enzymatiques, ainsi que d'autres caractéristiques du latex, variaient en cours de saignée.

Nous avons recueilli en six ou sept fractions successives, dans des récipients refroidis par de la glace, le latex s'écoulant durant une saignée, l'expérience étant répétée sur six arbres différents. Sur chacune de ces fractions, en utilisant les techniques précédemment décrites ([2]), nous avons notamment :

— effectué des incubations, pendant 3 h à 30°C, d'acétate $2^{14}$-C (2,5 μCi par millilitre de latex), de glucose uniformément marqué (5 μCi par ml), de phosphate marqué au $^{32}P$ (2μCi par ml);

— déterminé le rendement de la transformation de l'acétate en caoutchouc marqué et mesuré la radioactivité des principaux acides organiques formés pendant l'incubation;

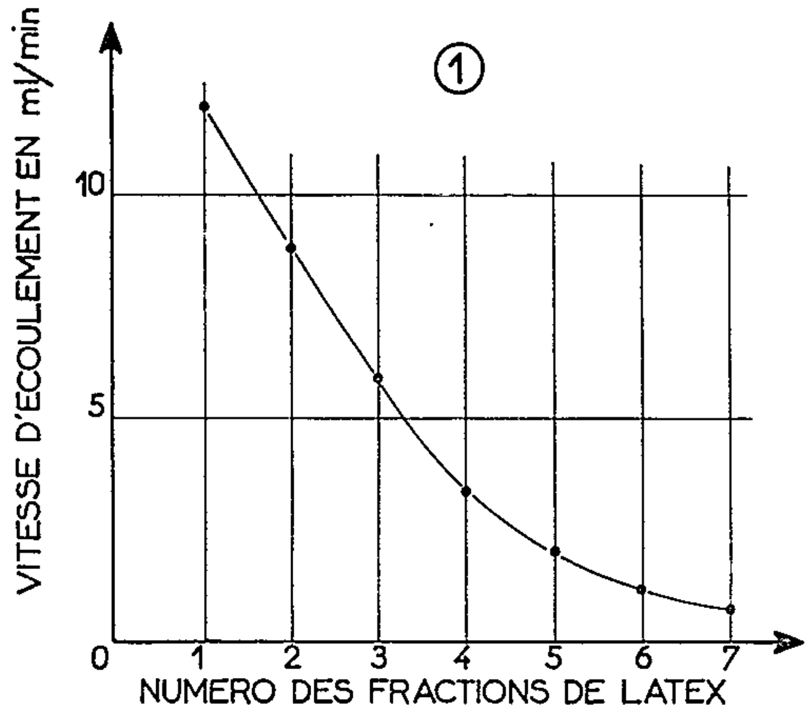
— dosé les glucides sur latex frais ($T_0$) et après incubation ($T_3$);

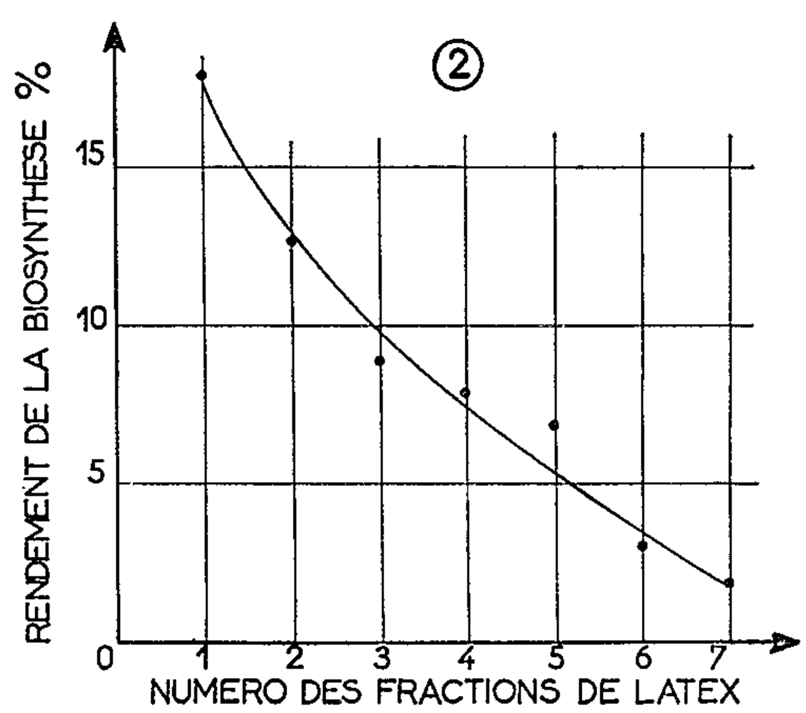
— mesuré la radioactivité de l'acide malique et de l'acide citrique provenant des incubations de glucose U-$^{14}$C;

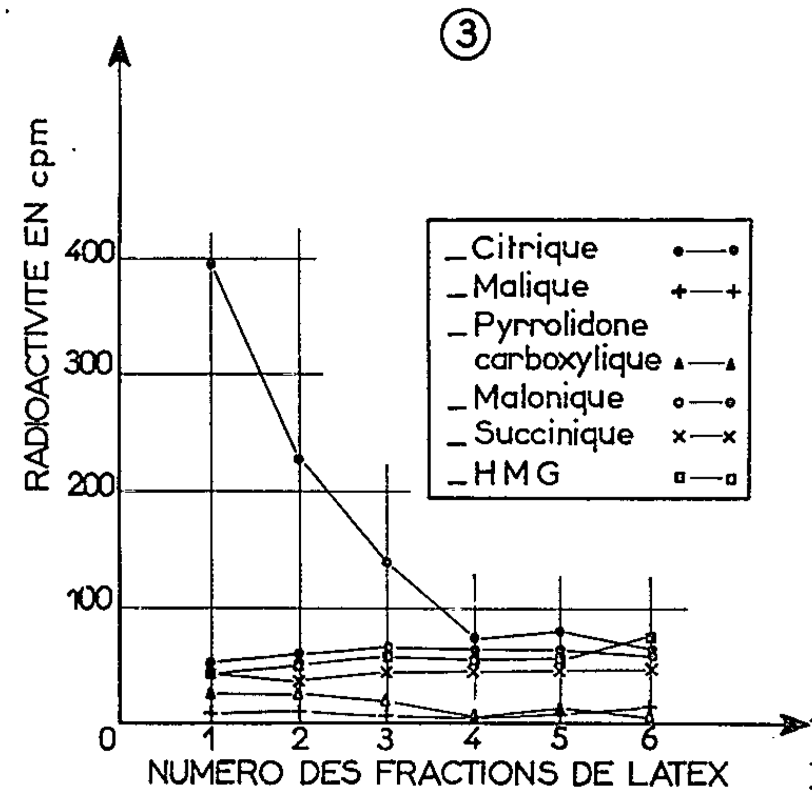
— déterminé les teneurs en magnésium et en phosphore minéral du latex frais;

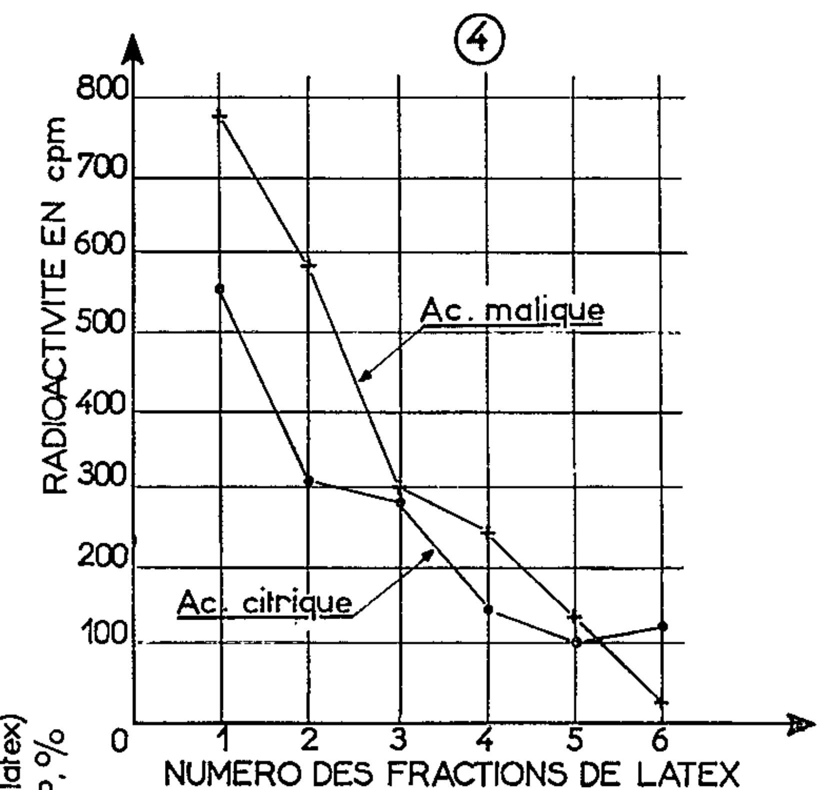
— évalué le rendement de l'incorporation du phosphore minéral (P.m.) dans le phosphore énergétique labile ((P. e. l.) après séparation de ce dernier selon la méthode de Crane et Lipman [([3]), ([4])].

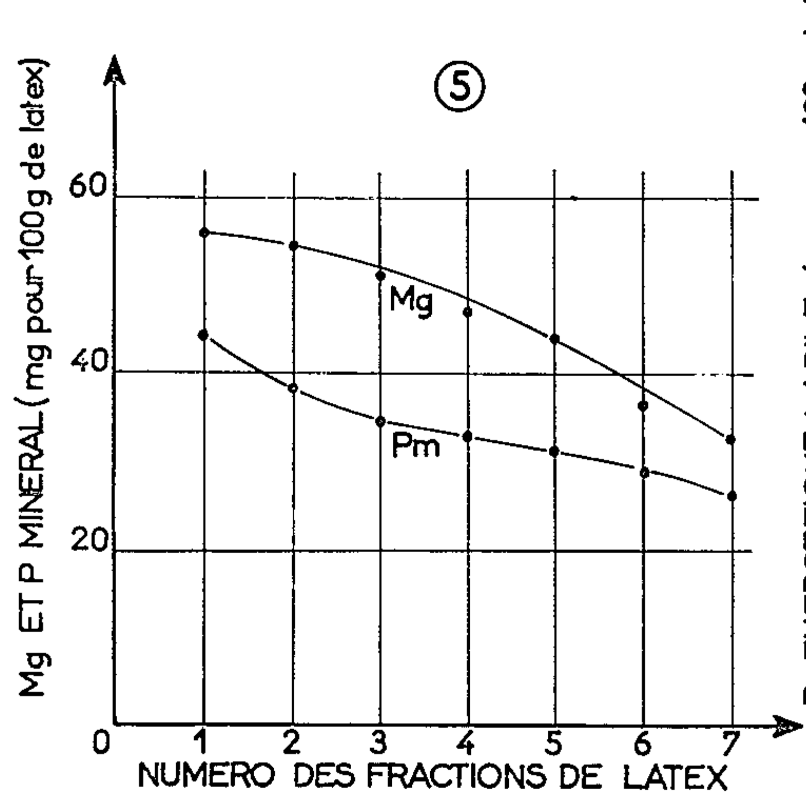
Les résultats obtenus, dont les principaux sont indiqués sur les figures 1 à 6, nous ont alors incité à reprendre les mêmes expériences, sur six



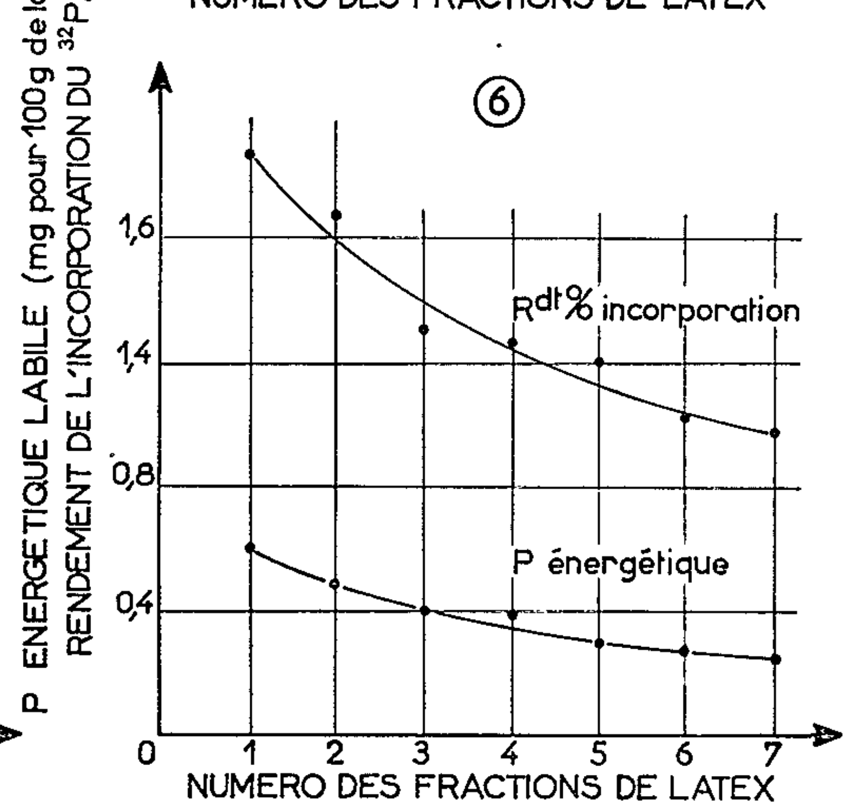




Fig. 1. — Vitesse d'écoulement du latex pour les fractions successives.

Fig. 2. — Rendement de la biosynthèse du caoutchouc marqué à partir d'acétate 2-$^{14}$C.

Fig. 3. — Radioactivité des acides organiques après incubation d'acétate 2-$^{14}$C.

Fig. 4. — Radioactivité des acides citrique et malique après incubation de glucose U-$^{14}$C.

Fig. 5. — Teneurs en magnésium et en phosphore minéral.

Fig. 6. — Teneur en phosphore énergétique labile et rendement de l'incorporation du $^{32}$P.

latex différents, en comparant cette fois, de façon statistique, les caractéristiques des 50 premiers millilitres de latex recueillis (fraction A) et des 50 ml récoltés à partir du moment où la vitesse d'écoulement était devenue inférieure à 2 ml/mn (fraction B); des incubations (3 h à 30°C) ont été, en outre, effectuées avec du pyruvate 3-$^{14}$C (5 μCi/ml). Les résultats en sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

*Comparaison de la première et de la dernière fraction du latex d'une même saignée.*

| | | Fraction A. | Fraction B. | Signification. |
|---|---|---|---|---|
| Glucides (mg de glucose pour 100 g de latex). | $T_0$ | 325 | 244 | H.S. (0,01) |
| | $T_3$ | 217 | 184 | – |
| | $T_0 - T_3$ | 108 | 60 | S. (0,05) |
| Rendement % de l'incorporation de précurseurs. | Acétate 2-$^{14}$C | 25,4 | 6,4 | H.S. (0,01) |
| | Pyruvate 3-$^{14}$C | 0,41 | 0,09 | – |
| | Glucose U-$^{14}$C | 0,30 | 0,06 | – |
| Phosphore énergétique labile (mg pour 100 g de latex) | | 0,36 | 0,27 | S. (0,05) |
| Rendement % de l'incorporation de $^{32}$P dans le P. e. l. | | 2,8 | 1,9 | – |
| Radioactivité, en cpm, de l'acide citrique après incubation de | Acétate 2-$^{14}$C | 437 | 76 | H.S. (0,01) |
| | Glucose U$^{14}$-C | 564 | 88 | H.S. (0,01) |

S., significatif; H.S., hautement significatif.

L'ensemble de ces expériences conduit à constater que, du début à la fin de la saignée :

— comme le fait la vitesse d'écoulement (*fig.* 1), le rendement de la biosynthèse du caoutchouc marqué décroît très nettement (*fig.* 2);

— il en est de même de la radioactivité de l'acide citrique dans le cas des acides organiques provenant de l'incubation d'acétate (*fig.* 3) et de celle des acides citrique et malique formés au cours de l'incubation de glucose (*fig.* 4);

— le latex s'appauvrit régulièrement en magnésium et P. m. (*fig* 5.);

— le rendement de l'incorporation du P. m. dans le P. e. l. diminue progressivement, ainsi que le taux de ce dernier (*fig.* 6).

L'examen du tableau I confirme ces résultats en montrant que, pour le latex de fin d'écoulement :

— la teneur en glucides est significativement plus faible et la glycolyse légèrement moins active;

— le rendement de l'incorporation de précurseurs dans le caoutchouc est moins élevé (de façon hautement significative dans le cas de l'acétate);

— la teneur en P. e. l. est significativement plus basse et l'incorporation de $^{32}P$ dans le P. e. l. est plus réduite;

— la radioactivité de l'acide citrique après incubation d'acétate ou de glucose est plus faible, de façon hautement significative.

(*) Séance du 2 mars 1964.

[1] J. D'AUZAC et S. PUJARNISCLE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 299.

[2] J. D'AUZAC, S. PUJARNISCLE, P. FOURNIER et TUONG CHI CUONG, *Ann. Fac. Sc. Saïgon*, 1962, p. 97.

[3] R. K. CRANE et P. LIPMAN, *J. Biol. Chem.*, 201, 1953, p. 235.

[4] *Opuscule technique I. R. C. V.*, n° 60, 1963.

(*Institut des Recherches sur le Caoutchouc au Viet-Nam.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le comportement électrophorétique en gel d'amidon des protéines du blé solubles en milieu salin neutre.* Note (*) de MM. **Pierre Feillet** et **Albert Bourdet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le fractionnement en gel d'amidon des protéines du blé solubles en milieu salin neutre confirme la présence dans les extraits isolés de trois groupes protéiques hétérogènes distincts, insuffisamment différenciés par leurs caractères de solubilité mais individualisés par leur mobilité électrophorétique. Indépendamment des composants de nature gliadine extraits avec les « protéines solubles », les albumines et globulines sont résolues en une quinzaine de constituants dont la répartition qualitative fait apparaître des différences spécifiques entre blés durs et blés tendres.

Ainsi que la chromatographie [(1), (2)] et l'électrophorèse l'ont mis en évidence, les protéines du blé extractibles par les solutions salines, constituées selon Osborne des deux fractions albumine et globuline, représentent un matériel très hétérogène.

Par électrophorèse sur papier, Pence (3) a fractionné une préparation purifiée d'albumine en 11 constituants. A partir de préparations protéiques extraites par différents réactifs salins, Kelley (4), par électrophorèse en veine liquide, Elton (5), Kaminski (6) et Graham (7) en gel d'amidon, Nimmo (8) en gel de polyacrylamide, Grabar (9) par immunoélectrophorèse ont identifié de 13 à 23 constituants.

La présente Note a pour but de préciser la nature du matériel protéique du blé extractible par ClNa 0,5 M et les variations qualitatives de son hétérogénéité en fonction de l'origine du blé, sur la base de son comportement électrophorétique en gel d'amidon.

Nous avons opéré de la manière suivante : 10 g de farine sont laissés une nuit au froid en contact avec 100 ml de ClNa 0,5 M amenés à pH 6,8 par une solution de phosphate disodique. L'extrait obtenu après centrifugation et lavage du résidu est dialysé, puis lyophilisé dans sa totalité. Le produit final contient, en moyenne, 55 % de protéines; il est soumis à l'électrophorèse après remise en solution (concentration : 2,5 % en protéine) en présence d'urée 3 M dans les tampons lactate d'aluminium (pH 3,25) ou TRIS (pH 8,95) correspondants. 80 % des protéines initialement extraites sont ainsi solubilisées, la dialyse ayant sans doute provoqué une dénaturation partielle. L'électrophorèse est conduite soit en tampon acide comme précédemment décrit (10), soit en tampon TRIS (11) pendant 4 h 30 mn sous 10 V/cm avec une concentration en amidon plus faible (11 %) que celle utilisée récemment par Wright (12).

Soumis à l'électrophorèse à pH 3,25, l'extrait salin total lyophilisé A est scindé en trois groupes protéiques I, II et III de mobilité différente (*fig.* 1).

On retrouve ces mêmes groupes dans la préparation B, fraction de l'extrait total hydroinsoluble après dialyse. Par contre, les composants de mobilité intermédiaire (groupe II) prédominent dans la fraction de l'extrait total hydrosoluble (préparation C) d'où sont absents les constituants du groupe III. Enfin, le séjour prolongé au froid de l'extrait total lyophilisé en solution dans le tampon (préparation D) provoque une précipitation partielle des protéines se traduisant sur le diagramme par la disparition des constituants de faible mobilité (groupe I).

Il est facile de démontrer, en soumettant parallèlement à l'électrophorèse la fraction prolamine isolée de la même farine dans les conditions déjà décrites ([10]), que les constituants du groupe I sont de nature gliadine.

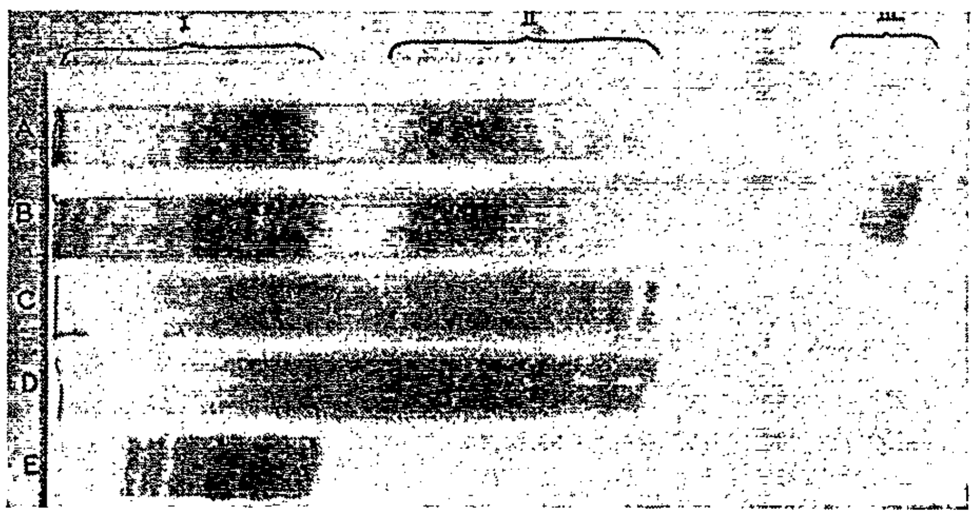


Fig. 1. — Électrophorèse à pH 3,2.
A, extrait salin total; B, hydroinsoluble après dialyse de l'extrait salin;
C, hydrosoluble après dialyse de l'extrait salin;
D, extrait salin total après repos au froid; E, gliadine.

Comparée à la préparation alcool-soluble, la gliadine solubilisée par ClNa 0,5 M apparaît qualitativement différente par ses fractions les moins mobiles. La dialyse de l'extrait total a pour conséquence de précipiter une forte proportion de cette gliadine qu'on retrouve dans la préparation B, la préparation C n'en contenant, de ce fait, que très peu. Ainsi qu'en témoigne le diagramme D, le séjour prolongé au froid en solution acide de l'extrait salin provoque une précipitation quasi totale de la gliadine présente.

On peut admettre que les bandes protéiques de mobilité moyenne (groupe II), qui sont les principaux constituants de la fraction C hydrosoluble, sont de nature albumine puisque les composants d'une préparation d'albumine purifiée selon Pence, se situent également dans ce groupe ([10]). On retrouve néanmoins les mêmes composants dans la fraction hydroinsoluble B, ce qui infirme le critère d'hydrosolubilité définissant classiquement la fraction albumine.

Enfin, le fait que les constituants de mobilités élevées contenus dans l'extrait salin total A soient absents de la fraction hydrosoluble après dialyse, mais présents dans la fraction hydroinsoluble, laisse penser qu'ils sont de nature globuline. Nous ne sommes pas parvenus, par les méthodes

classiques, à isoler une préparation totalement identifiable au groupe III; néanmoins, le passage direct de l'extrait salin initial sur Sephadex G 25 a permis de recueillir les protéines du groupe III apparemment dépourvues de composants albumines et gliadines.

Ainsi que les critères biochimiques utilisés par Pence ([13]) l'avaient déjà indirectement établi, l'électrophorèse confirme donc qu'albumines et globulines ne sont pas les seules protéines présentes dans les extraits salins de blé. La présence conjointe de gliadine a d'ailleurs fréquemment faussé les interprétations sur la composition des « protéines solubles » et il est évident, comme le signale un récent travail de Mossé et Baudet ([15]), que les critères de solubilité classiquement admis n'offrent pas une spécificité suffisante.

Pour mieux préciser l'hétérogénéité des seules albumines et globulines, l'électrophorèse a été effectuée à pH 8,9, conditions dans lesquelles la mobilité de la gliadine est très faible, ainsi que l'indique la figure 2.

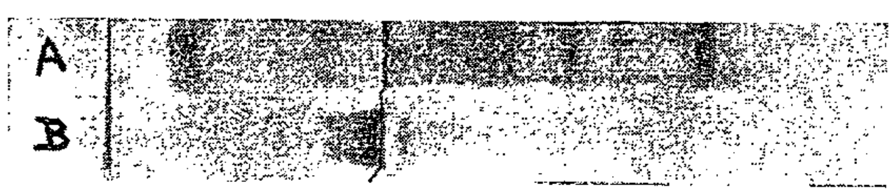



Fig. 2. — Électrophorèse à pH 8,95.
A, extrait salin total; B, gliadine.

Ces conditions expérimentales nous ont permis de comparer le comportement des albumines-globulines isolées de quatre échantillons génétiquement différents, trois blés tendres $T_1$, $T_2$ et $T_3$ (*T. vulgare*) et un blé dur (*T. durum*) dont les farines ont une teneur en azote total respective de 1,67, 2,06, 2,76 et 2,87 %, la fraction soluble dans ClNa 0,5 M représentant elle-même 25, 18,1, 17,1 et 16,1 % de l'azote total.

Les préparations $T_1$, $T_2$ et $T_3$ se fractionnent respectivement en 17, 18, 17 et 16 constituants dont certains, de faible concentration, sont difficilement perceptibles sur la photographie (*fig.* 3). Les fractions anodiques des quatre blés sont identiques, $T_3$ excepté qui possède un constituant

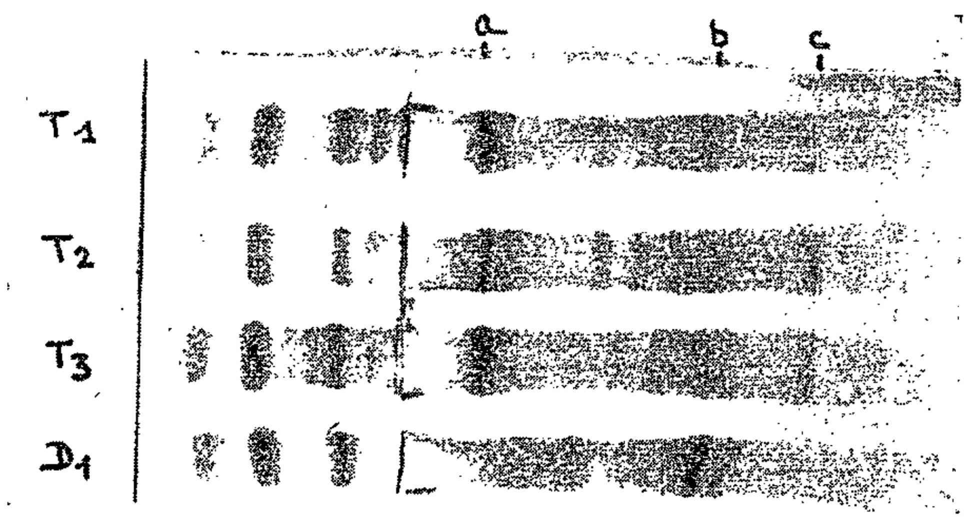



Fig. 3. — Électrophorèse à pH 8,9.
$T_1$, $T_2$ et $T_3$, blé tendres; $D_1$, blés durs.

supplémentaire; par contre, les fractions cathodiques permettent de différencier les trois blés tendres, seuls à posséder les constituants *a* et *c*, du blé dur où prédomine le constituant *b*.

Considérant l'extrait salin dans son ensemble, Kaminski ([6]) a identifié 23 constituants. Dans l'étude qui précède, le nombre total des composants protéiques contenus dans un tel extrait, compte tenu de ceux fournis par la gliadine ([10]), atteindrait un minimum de 30.

Par électrophorèse sur papier, Pence ([14]) avait déjà signalé des différences dans le comportement des albumines isolées de blés tendres et durs. Les résultats rapportés ci-dessus, et vérifiés sur d'autres échantillons (3 blés durs, 12 blés tendres), confirment de telles différences.

Indépendamment de la gliadine, dont la composition qualitative semble refléter des caractéristiques génétiques ([10]), nous pensons que l'hétérogénéité protéique des albumines et globulines contenues dans les extraits salins des blés serait susceptible d'exprimer des différences interspécifiques. C'est ce que nous examinons actuellement.

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) J. H. Coates et D. H. Simmonds, *Cereal Chem.*, 38, 1961, p. 257.
([2]) J. M. Enari et J. Mikola, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 1206.
([3]) J. W. Pence, *Cereal Chem.*, 30, 1953, p. 328.
([4]) J. J. Kelley et V. L. Koenig, *J. Sc. Food Agric.*, 13, 1962, p. 644.
([5]) G. A. H. Elton et J. A. D. Ewart, *J. Sc. Food Agric.*, 13, 1962, p. 62.
([6]) E. Kaminski, *J. Sc. Food Agric.*, 13, 1962, p. 603.
([7]) J. S. D. Graham, *Aust. J. Biol. Sc.*, 16, 1963, p. 342.
([8]) C. C. Nimmo et coll., *Cereal Chem.*, 40, 1963, p. 390.
([9]) P. Grabar et coll., *Arch. Biochem. Biophys.*, Sup. 1, 1962, p. 187.
([10]) A. Bourdet, P. Feillet et F. Mettavant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4517.
([11]) T. Aronsson et A. Gronwall, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 9, 1957, p. 338.
([12]) W. B. Wright, P. J. Brown et A. V. Bell, *J. Sc. Food Agric.*, 15, 1964, p. 56.
([13]) J. W. Pence et coll., *Cereal Chem.*, 31, 1954, p. 29.
([14]) J. W. Pence et coll., *Cereal Chem.*, 31, 1954, p. 396.
([15]) J. Mossé et J. Baudet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 368.

(*Laboratoire de Recherches sur la Qualité des blés, I. N. R. A.,*
16, *rue Nicolas-Fortin, Paris,* 13e.)

## *ERRATUM.*

(*Comptes rendus* du 6 janvier 1964.)

Note présentée le 23 décembre 1963, de M. *Raymond-Hamet*, Effets de la 3-épi-isoyohimbine ou (3-épi-α-yohimbine sur le système nerveux :

Page 372, *il y a lieu de modifier le titre ainsi qu'il suit* : Effets d'un dérivé de la 3-épi-isoyohimbine ou (3-épi-α-yohimbine).

CANCÉROLOGIE. — *Régression spontanée des tumeurs développées chez le Rat après injections sous-cutanées de cellules ascitiques provenant du fibrosarcome* $SP_2$. Note (*) de M. **Marcel-René Rivière**, Mme **Claude Lasne** et M. **Maurice Guérin**, présentée par M. Robert Courrier.

Des cellules ascitiques provenant du fibrosarcome $SP_2$ du Rat, injectées par voie sous-cutanée chez cet animal, donnent des tumeurs dont le développement est d'abord normal, mais qui au bout de très peu de temps subissent un arrêt de leur croissance, suivi de leur disparition complète. Ce phénomène paradoxal mérite d'être approfondi dans ses rapports avec les processus d'immunité tumorale.

Il est relativement aisé, dans la plupart des cas, de transformer des tumeurs sous leur forme ascitique. De même, ces ascites, réinoculés par voie sous-cutanée, donnent à nouveau des tumeurs solides comparables morphologiquement aux tumeurs originelles.

Or, au cours de la greffe sous-cutanée d'un sarcome ascitique du Rat, nous avons eu la surprise d'observer des phénomènes de régression spontanée de cette tumeur. Le sarcome, durant les premiers jours qui suivent son injection, semble devoir se développer normalement, mais au bout de très peu de temps, il subit un arrêt de sa croissance, suivi d'une disparition complète de la tumeur.

La tumeur étudiée, dénommée $SP_2$, est un fibrosarcome induit chez un rat de la lignée WAG par implantation sous la peau d'un disque de polystyrène. Cette tumeur est transplantée par greffes successives, avec un pourcentage de prises atteignant 100 % (Rivière, Chouroulinkov, Oberling et Guérin, 1960) [1]. Ce sarcome fibroblastique a été transformé en tumeur ascitique. Les animaux injectés meurent cinq à six semaines plus tard porteurs d'une ascite d'un volume important.

Nous avons entrepris trois séries d'expériences. Une première série où l'on injecte la tumeur ascitique totale. Une deuxième série où l'on inocule les cellules ascitiques seules, sans le liquide d'ascite. Une troisième série enfin, qui sert de témoin, où l'on greffe des cellules isolées à partir de la tumeur solide. Chacune de ces séries expérimentales comprend 30 rats de la souche pure WAG, par moitié mâles et femelles, âgés de trois mois. Les injections sont pratiquées au niveau du tissu cellulaire sous-cutané, dans la région du flanc.

Les résultats enregistrés sont extrêmement nets.

Dans le groupe des animaux témoins, recevant une injection sous-cutanée d'une suspension de cellules isolées du sarcome solide $SP_2$, une tumeur se développe dans 100 % des cas. La croissance, lente au départ, s'accélère au 10e jour, pour donner au bout d'un mois de volumineuses formations sarcomateuses.

Dans le groupe des rats injectés avec l'ascite totale, la tumeur prend très rapidement. Au 7e jour, elle atteint son développement maximal, attei-

gnant le volume d'une noisette. Puis très vite elle décroît et disparaît complètement au 14e jour. Diverses quantités d'ascite ont ainsi été utilisées, toujours avec des résultats identiques.

Dans le groupe des rats inoculés avec les cellules ascitiques débarrassées, par centrifugation, du liquide d'ascite, et remises en suspension dans le milieu synthétique 199, les tumeurs se développent durant la première semaine, puis régressent et disparaissent à la fin de la deuxième semaine. Des essais ont été effectués avec différentes doses de cellules et montrent, dans tous les cas, le même processus.

Au cours du développement de ces tumeurs se crée alentour un remaniement intense du tissu conjonctif ambiant, avec des manifestations considérables de sclérose.

Il s'agit donc d'une greffe tumorale qui manifeste au départ une capacité proliférative normale, parfois exagérée, mais qui s'épuise rapidement et se trouve immédiatement suivie d'une régression spontanée et totale.

Ce comportement biologique de la greffe semble inhérent à la cellule ascitique elle-même, puisque aussi bien les cellules isolées de la tumeur solide redonnent invariablement des sarcomes, en tout point identiques à la tumeur originelle.

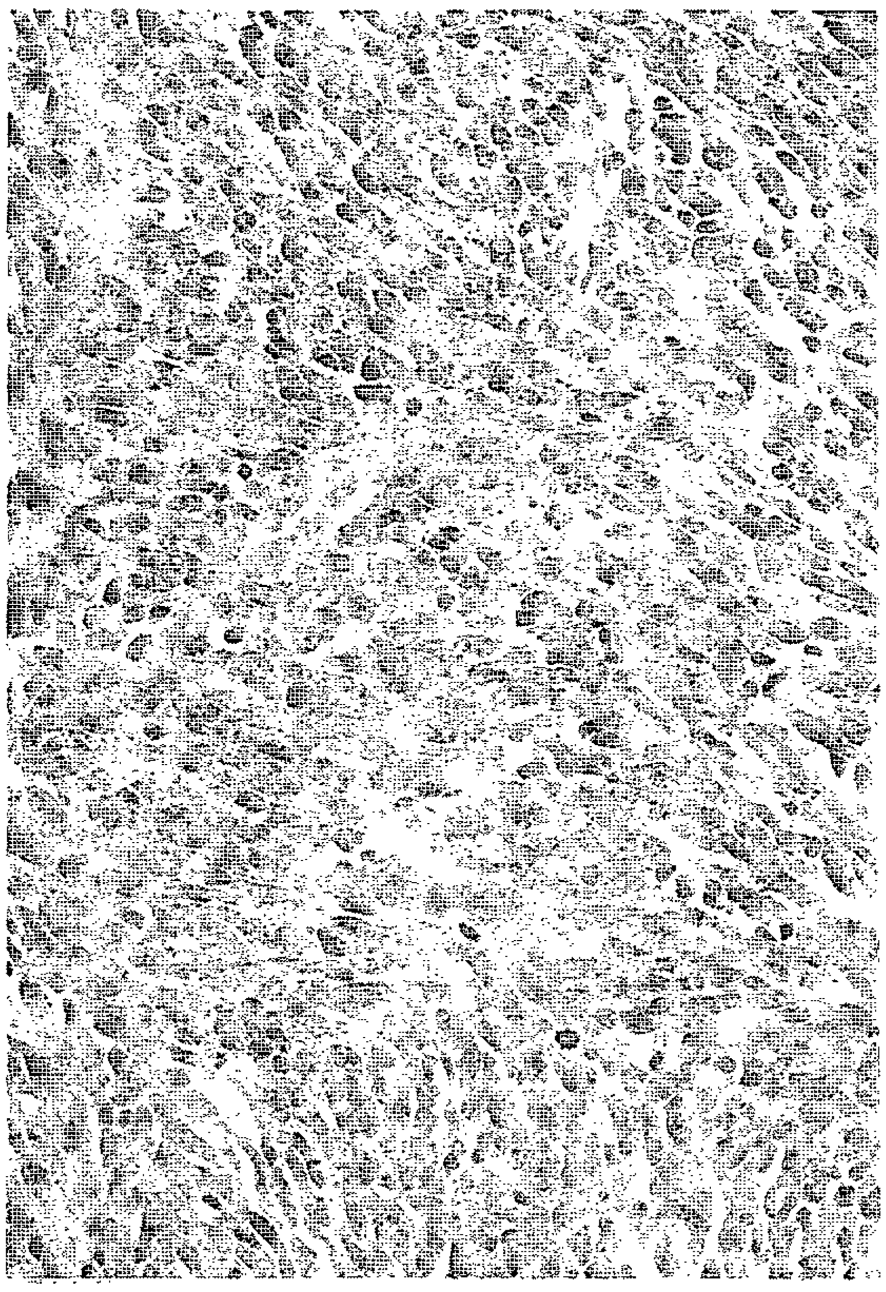
Dans une publication antérieure, nous avions du reste montré que le sarcome $SP_2$, implanté sur la membrane chorio-allantoïdienne, présente une évolution différente selon qu'on s'adresse à la forme solide ou ascitique. Alors que des fragments tumoraux se développent facilement, cette même tumeur, sous sa forme ascitique, ne pousse pas sur la membrane et tue les embryons dans les jours suivants. Le liquide d'ascite, débarrassé des cellules, n'a aucun effet sur les embryons. Au contraire, avec les cellules ascitiques seules déposées sur la membrane chorio-allantoïdienne, les embryons meurent très rapidement (Lasne et Rivière, 1962) [2].

Pour essayer de déceler cette différence entre les cellules des tumeurs $SP_2$ solide et ascitique, l'étude du contenu en acide désoxyribonucléique des noyaux a été envisagée. Elle montre que la forme solide présente une gamme considérable en DNA alors que la forme ascitique, par contre, a une population cellulaire homogène. Il y a donc eu une sélection d'un certain type de cellules lors du passage de cette tumeur sous sa forme ascitique (Vendrely, Rivière, Chouroulinkov et Guérin) [3].

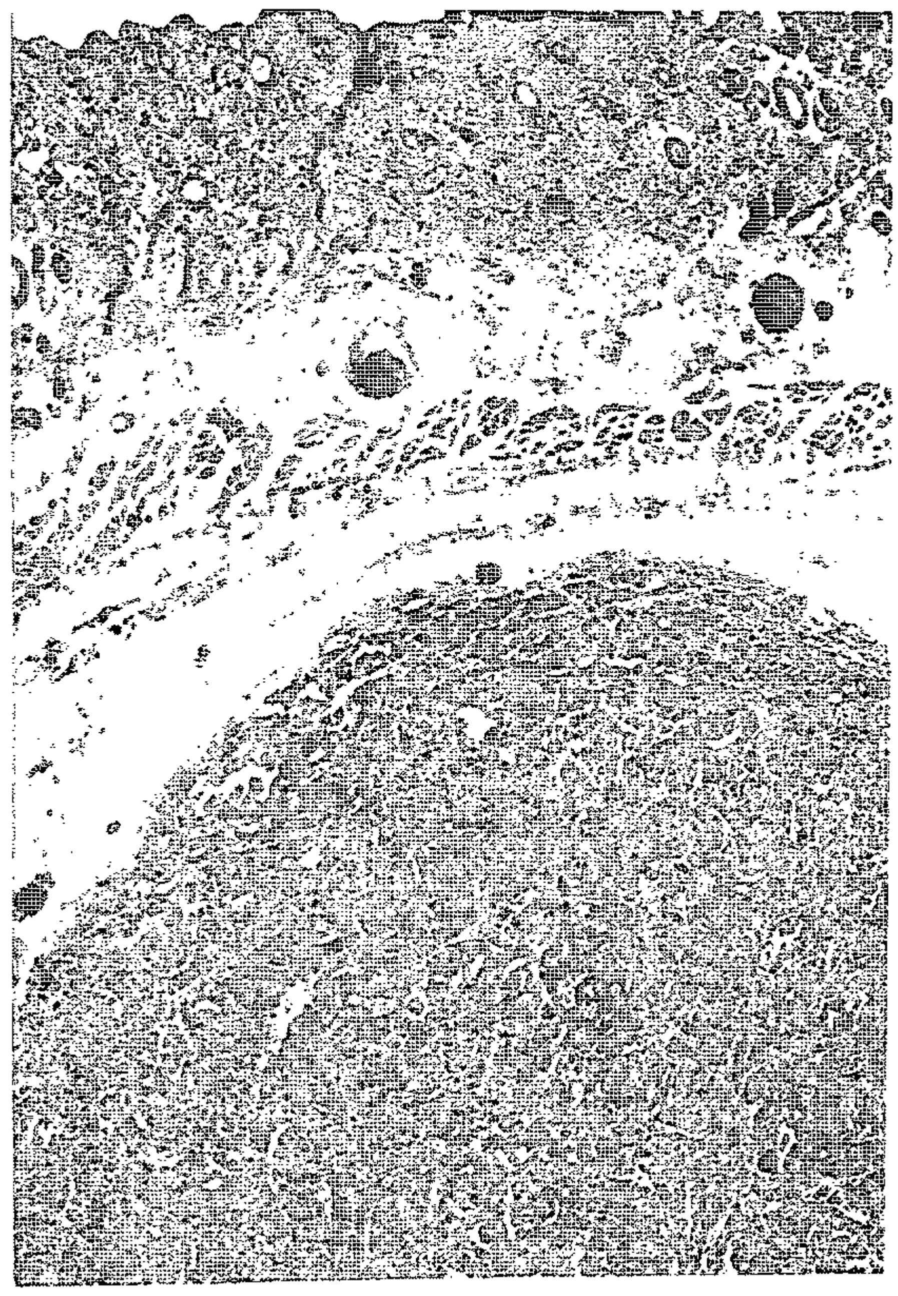
Les faits constatés avec cette tumeur ascitique $SP_2$ méritent d'être approfondis. Le phénomène paradoxal de la régression spontanée et défi-

### Explication des Figures.

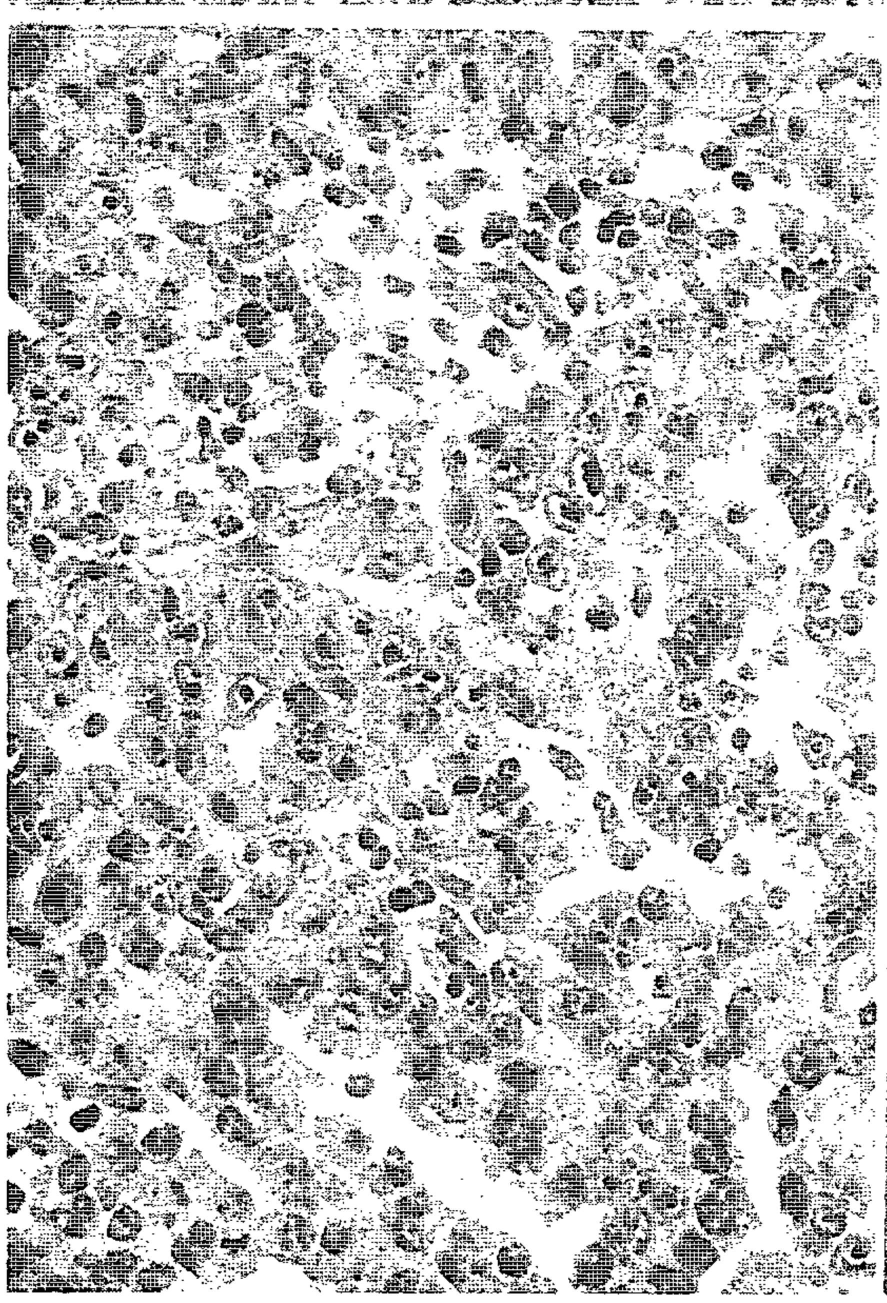
Fig. 1. — Fibrosarcome $SP_2$. Tumeur solide greffée (G × 230).
Fig. 2. — Ascite $SP_2$ après injection sous-cutanée. Aspect de la tumeur au 7e jour (G × 28).
Fig. 3. — Plage cellulaire de cette même tumeur (G × 350).
Fig. 4. — Ascite $SP_2$ après injection sous-cutanée. Aspect de la tumeur au 11e jour, avec phénomène de sclérose (G × 70).



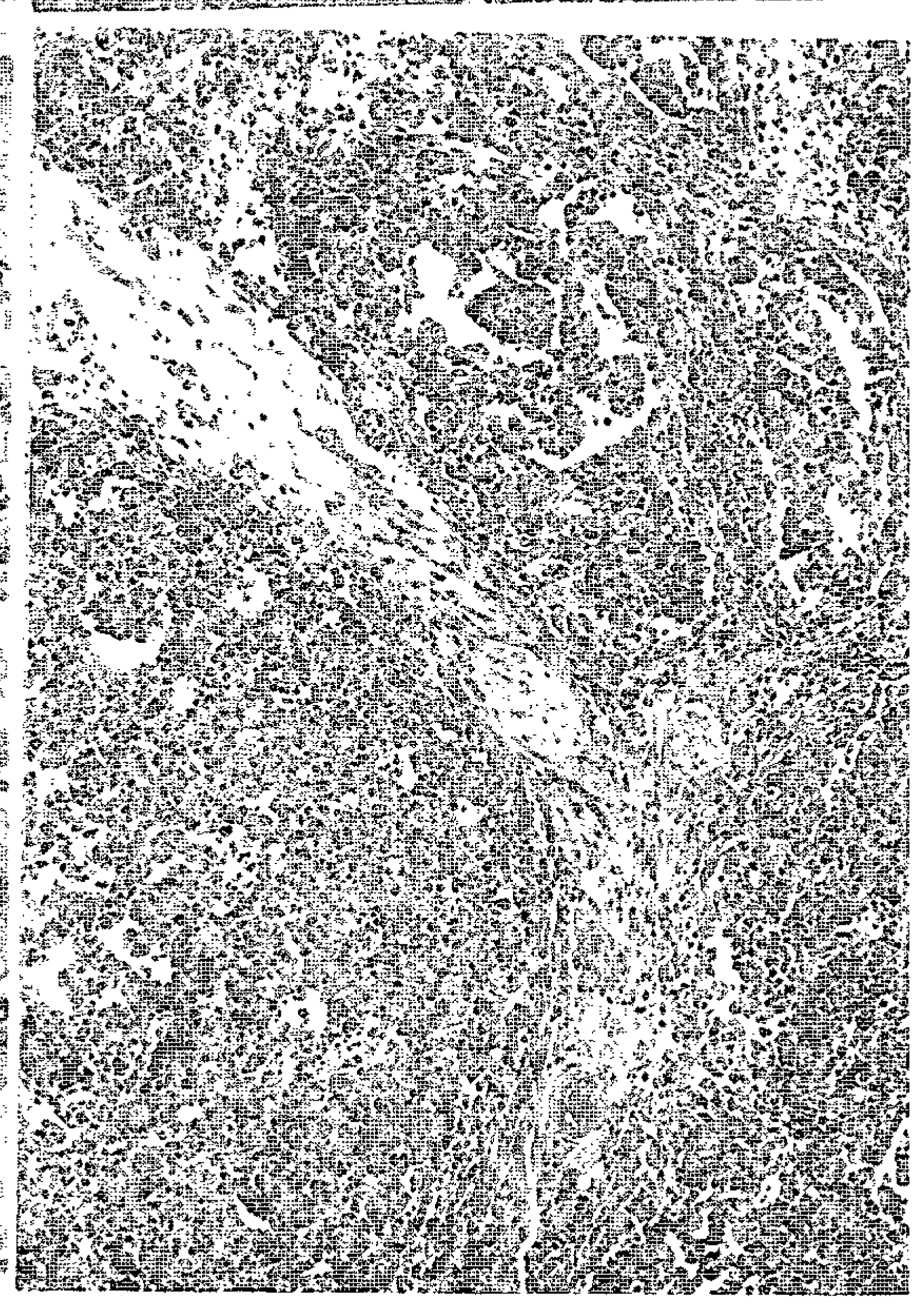
1



2



3



4

nitive de ces tumeurs, que l'on retrouve de manière constante, soulève le problème de ses rapports avec les processus d'immunité tumorale. Cette tumeur ascitique représente sans doute un matériel intéressant pour des recherches de cet ordre, que nous nous proposons d'effectuer.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) M. R. Rivière, I. Chouroulinkov, Ch. Oberling et M. Guérin, *Bull. Assoc. franç. ét. Cancer*, 47, 1960, p. 20.

(2) C. Lasne et M. R. Rivière, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1612.

(3) C. Vendrely, M. R. Rivière, I. Chouroulinkov et M. Guérin, *Bull. Assoc. franç. ét. Cancer*, 48, 1961, p. 49.

*(Laboratoire de Médecine expérimentale, Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer à Villejuif, Seine.)*

CANCÉROLOGIE. — *Étude par immuno-fluorescence des propriétés antigéniques de l'épithélioma atypique du Rat* T 8 *de Guérin.* Note (*)

de MM. **René Herbeuval**, **Jean Duheille** et Mme **Françoise Bellut**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Un immunsérum fluorescent préparé contre la fraction microsomiale de l'épithélioma atypique T 8 de Guérin se fixe électivement sur la tumeur, dont les cellules sont d'autant plus marquées qu'elles sont plus évoluées. Les différents contrôles effectués confirment la spécificité immunologique du marquage ainsi obtenu.

L'application récente en cytologie de la technique d'immuno-fluorescence de Coons (1) a permis d'identifier spécifiquement un certain nombre de lignées cellulaires normales ou pathologiques [(2), (3)] au moyen de leurs caractères antigéniques distinctifs. Nous avons recherché si cette méthode pouvait être adaptée au repérage de cellules d'origine tumorale.

Notre étude a porté sur l'épithélioma atypique du Rat T 8 de Guérin (4), entretenu par transplantation sur des animaux de souche Wistar « inbred ». Un immunsérum de lapin anti-tumeur a été préparé par injection sous-cutanée hebdomadaire de 1 ml d'un mélange à parties égales d'adjuvant de Freund et de fraction microsomiale de tumeur, isolée par centrifugation différentielle en saccharose 0,25 M, selon Schneider et Hogeboom (5), d'un broyat de parcelles tumorales non nécrosées. Après six semaines d'immunisation, et huit jours après la dernière injection, le sérum est prélevé, et sa fraction globulinique précipitable par le sulfate d'ammonium à demi-saturation est conjuguée au chlorure de sulforhodamine selon Nairn (6). Les étapes de dialyse décrites dans cette technique ont été remplacées par des filtrations sur gel de Sephadex G 50 M, et les dernières traces de fluorochrome non conjugué ont été éliminées par chromatographie sur Amberlite CG 400 (7). Un sérum de lapin non immunisé, marqué dans les mêmes conditions, est utilisé comme témoin. Immédiatement avant l'emploi, les solutions de globulines fluorescentes sont absorbées sur poudres acétoniques d'organes de rat normal et de rein de cobaye, selon la méthode de Coons (1).

Des empreintes ou des coupes à la congélation d'organes de rat normal, sains ou nécrotiques, et de tumeur T 8 de Guérin, sont fixées à l'acétone durant 3 mn, réhydratées en sérum physiologique tamponné, incubées 30 mn en chambre humide avec les sérums fluorescents, lavées dans plusieurs bains de sérum physiologique tamponné, et examinées en microscopie de fluorescence.

En présence de préparations de tumeur T 8 de Guérin, l'immunsérum fluorescent anti-microsomes tumoraux se fixe électivement sur les cellules tumorales, mais avec une intensité plus ou moins grande selon le stade

évolutif de la cellule. Les cellules les plus jeunes, de grande taille, à rapport nucléocytoplasmique élevé, à noyau vésiculeux et à cytoplasme basophile clair, n'ont qu'une affinité réduite pour l'immunsérum. Seul, leur cytoplasme se marque d'une fluorescence légère. A un stade de maturité plus avancé, caractérisé par un cytoplasme plus abondant, intensément basophile et par un noyau dont la chromatine tend à se rassembler en mottes, la fluorescence cytoplasmique devient très nette, tandis que le

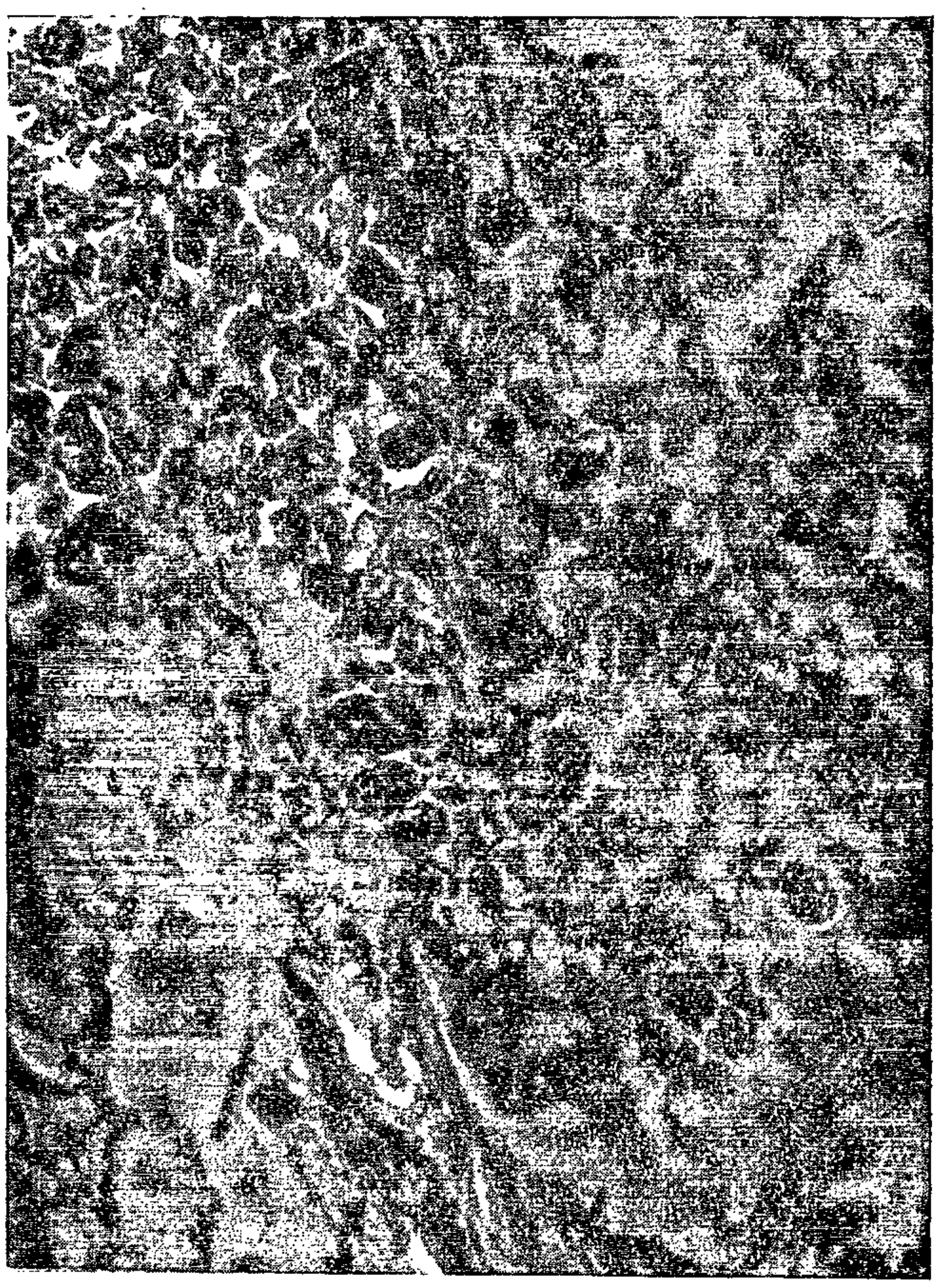


Fig. 1. — Coulées de cellules tumorales dans un ganglion vu en contraste de phase. Cancer T 8 de Guérin.

noyau reste obscur. Puis les cellules entrent en pycnose. Leur cytoplasme vire à l'acidophilie, la chromatine se condense. Parallèlement, la fluorescence cytoplasmique s'intensifie et une fluorescence nucléaire apparaît, marquant en premier lieu le suc nucléaire dans lequel baignent les mottes sombres de chromatine. Enfin, les cellules se nécrosent. La fluorescence s'y répartit alors uniformément. Divers contrôles permettent de vérifier la spécificité de cette coloration par immuno-fluorescence.

Tout d'abord, il s'agit bien d'une réaction immunologique : le sérum fluorescent de lapin non immunisé ne se fixe pas sur les cellules tumorales.

On peut donc mettre hors de cause la simple adsorption physicochimique de protéines par des cytoplasmes en voie de nécrose. D'autre part, le caractère antigénique mis en évidence par l'immunsérum est spécifique des cellules tumorales, et non de l'espèce « rat », ou d'un organe de ce même animal. L'immunsérum fluorescent conserve son pouvoir de marquage après absorption sur des préparations d'organes de rat normal ou de rein de cobaye (une immunisation contre l'antigène de Forssman est donc



Fig. 2. — La même préparation, mise en présence d'un sérum anti-ribosome de tumeur T 8 de Guérin, vue en fluorescence. Seules, les cellules tumorales prennent le colorant fluorescent.

exclue), et il ne se fixe pas sur des coupes ou des frottis d'organes de rat sain (foie, rate, rein, thymus, gonades, myocarde, utérus). Les préparations d'organes de rat normal, rendus nécrotiques par ligature de leur pédicule vasculaire, ne sont que très peu colorées par l'immunsérum anti-tumeur, ce qui ne permet guère de retenir la possibilité d'un marquage d'antigènes de nécrose. Enfin, par double diffusion en gélose selon Ouchterlony, aucune réaction n'est décelable entre l'immunsérum anti-tumeur et le plasma de rat normal.

Les résultats obtenus témoignent donc de l'existence d'un antigène spécifique de l'épithélioma atypique T 8 de Guérin, antigène d'autant plus abondant que le stade de maturation des cellules est plus avancé. La nature de cet antigène reste encore inconnue, mais il semble exclu qu'il soit d'origine virale, l'étude de la tumeur au microscope électronique ne mettant en évidence que de rares et inconstantes particules d'aspect viral [8].

(*) Séance du 16 décembre 1963.


(1) A. H. Coons, E. H. Leduc et J. M. Connoly, *J. Exp. Med.*, 102, 1955, p. 49.

(2) Mme H. Herbeuval et J. Duheille, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2166.

(3) J. Duheille, Mme H. Herbeuval et Mme M. Fourot, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 591.

(4) M. Guérin et P. Guerin, *Bull. Cancer*, 23, 1934, p. 632.

(5) W. C. Schneider et G. H. Hogeboom, *J. Biol. Chem.*, 183, 1950, p. 123.

(6) R. C. Nairn, *Fluorescent Protein Tracing*, Livingstone, Edinburgh, 1962, 280 pages.

(7) G. J. Friou, *Arthr. Rheum.*, 5, 1962, p. 407.

(8) Mme N. Hinglais-Guillot, M. Rivière et W. Bernhard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1589.


(*Laboratoire de Pathologie médicale, Faculté de Médecine, Nancy.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 16 MARS 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

---

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

Parmi les anciens plis cachetés demeurés non ouverts en dépôt à l'Académie, nos Archivistes ont trouvé trois plis de **Louis Pasteur**. M. **Pasteur Vallery-Radot**, aussitôt averti, en a demandé l'examen. Ils furent ouverts par le Président en exercice, M. **Roger Heim**, lors de la séance publique du 16 décembre dernier.

C'est un événement capital dans l'histoire des sciences. Votre Bureau a décidé de publier dans nos *Comptes rendus* la reproduction photographique du premier des trois plis, déposé le 8 mai 1848, par **Louis Pasteur**, préparateur de Chimie à l'École Normale. Il avait alors 26 ans. En outre, M. **Robert Courrier**, Secrétaire perpétuel, a souligné la haute importance de cet événement scientifique la semaine dernière, dans une émission à la Radiodiffusion nationale.

Le premier pli, qui a pour titre : *Mémoire sur les tartrates et les paratartrates*, est le point de départ de la suite grandiose des découvertes de **Pasteur**.

Les trois plis ont été examinés par nos Confrères, MM. **Delépine** et **Wyart**; leurs rapports seront publiés après le texte des trois plis, ainsi que les réflexions qu'a inspirées à nos Confrères, MM. **Dufraisse** et **Velluz**, le premier de ces plis.

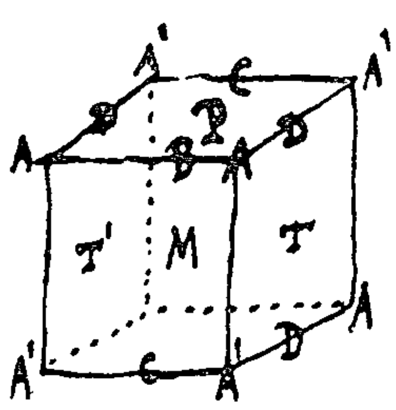
### HISTOIRE DES SCIENCES. — *Trois plis cachetés de* **Louis Pasteur**.

Pli enregistré sous le n° 834
et accepté le 8 mai 1848 par Flourens, Secrétaire perpétuel.

« *Mémoire sur les Tartrates et les Paratartrates* ».

« J'ai l'honneur d'adresser à l'Académie des Sciences, sous pli cacheté, les résultats principaux d'un travail sur les Tartrates et les Paratartrates. En étudiant avec soin les formes cristallines de tous les Tartrates quelle que soit d'ailleurs leur formule chimique, j'ai vu qu'il y avait entre toutes ces formes cristallines une relation frappante dans certains angles, indice

certain de l'existence d'un groupe moléculaire invariable. Assurément les Chimistes savent bien qu'il y a quelque chose de commun entre tous les sels d'un même acide. Le résultat que je signale en confirmant cette opinion nous montre la relation étroite qui existe entre la constitution moléculaire et la forme cristalline, et j'oserais même dire que ce résultat ouvre en quelque sorte une voie nouvelle de recherches en montrant l'importance des études Physicochimiques. C'est par de telles études que les plus hautes questions de la Chimie, celles relatives à la constitution moléculaire, seront résolues. — Voici le fait : Tous les Tartrates cristallisent dans le système du prisme droit à base rectangle et du prisme oblique à base rectangle. Les arêtes B portent une modification tangente ainsi que les arêtes C. Quand le prisme est oblique il l'est toujours très peu M : P = 90° ou 88 à 90°. Or voici ce qui a lieu dans tous les tartrates — M : P = voisin de 90° comme on vient de le dire et b : P est voisin de 130°. Il n'y a de

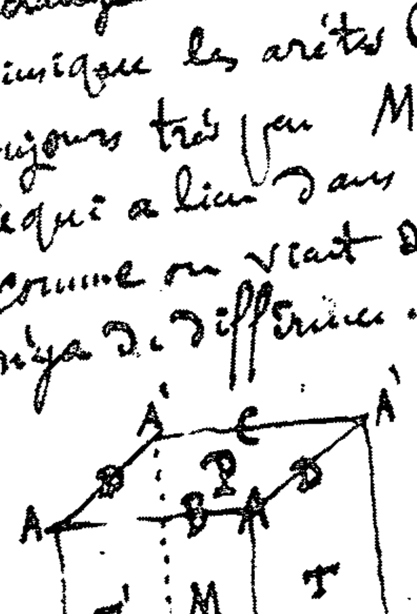


différence entre les Tartrates que par les côtés T et T'. Si les arêtes D sont modifiées elles le sont diversement de même que les angles A. Ces relations d'angles des faces M, P, b, c se retrouvent dans les sels doubles comme dans les sels simples, dans les émétiques et les sels acides. Il est tout à fait impossible d'attribuer au hasard de telles relations et on est obligé dès lors d'admettre qu'il y a dans le groupe moléculaire intérieur quelque chose de commun réglant la position de ces plans. Il est probable que les éléments de l'acide tartrique déterminent cette relation et que c'est aux côtés du groupe que se placent les oxydes métalliques et l'eau de cristallisation, ces côtés correspondant d'ailleurs aux parties du cristal qui varient en passant d'un tartrate à l'autre.

« Chose remarquable, ces relations se reproduisent dans tous les Paratartrates. Les inclinaisons sont encore à très peu près les mêmes, et les mêmes que dans les Tartrates, entre les faces M, P, b, c : ceci nous montre qu'entre les Tartrates et les Paratartrates la séparation est moins grande qu'on pourrait le croire d'après le fait de leur isomérie. Le groupe moléculaire commun aux tartrates existe dans les paratartrates. Mais où donc est la différence entre ces deux séries de sels ? La voici : Les Tartrates sont tous hémyèdres et pyroélectriques; les paratartrates ne le sont pas, ou s'ils le sont leur hémyédrie a un tout autre caractère que dans les Tartrates. C'est là qu'est toute la différence entre ces deux séries de sels. Les côtés T et T' dans un Tartrate sont dissemblables. Ils sont semblables

Mémoire sur les Tartrates et les Paratartrates.

J'ai l'honneur d'adresser à l'Académie des Sciences sous pli cacheté, les résultats principaux d'un travail sur les Tartrates et les Paratartrates. En étudiant avec soin les formes cristallines de tous les Tartrates quelque soit d'ailleurs leur formule chimique j'ai vu qu'il y avait entre toutes ces formes cristallines une relation frappante dans certains angles, indice certain [illegible] de l'existence d'un groupe moléculaire invariable. Les Chimistes savent bien qu'il y a quelque chose de commun entre tous les sels d'un même acide. Le résultat que je signale en confirmant cette opinion nous montre la relation étroite qui existe entre la constitution moléculaire et la forme cristalline, et j'oserais même dire que ce résultat ouvre en quelque sorte une voie nouvelle de recherches en montrant l'importance des études physico-chimiques. C'est par de telles études que les plus hautes questions de la Chimie, celles relatives à la constitution moléculaire seront résolues. Voici le fait : Tous les Tartrates cristallisent dans le système du prisme droit à base rectangle et du prisme oblique à base rectangle. Les arêtes B portant une modification tangente ainsi que les arêtes C. Quand le prisme est oblique il l'est toujours très peu M : P = 90° ou = 88 à 90°. Or voici ce qui a lieu dans tous les tartrates : M : P est voisin de 90° comme on vient de le dire et b : P est voisin de 130°. Il n'y a de différence entre les Tartrates que par les côtés T et T'. Si les arêtes D sont modifiées elles le sont diversement de même que les angles A. Ces relations d'angles des faces M, P b c se retrouvent dans les sels doubles comme dans les sels simples, dans les émétiques et les sels acides. Il est tout à fait



impossible d'attribuer au hasard de telles relations et
on est obligé dès lors d'admettre qu'il y a dans le groupe
moléculaire intérieur quelque chose de commun réglant
la position de ces plans. Il est probable que les éléments
de l'acide tartrique déterminent cette relation et que c'est
aux côtés du groupe que se placent les oxydes métalliques
et l'eau de cristallisation, ces côtés correspondant d'ailleurs
aux parties du cristal qui varient en passant d'un
tartrate à l'autre.

Chose remarquable, ces relations se reproduisent dans
tous les paratartrates. Les inclinaisons sont encore à
très peu près les mêmes, et les mêmes que dans les
tartrates, entre les faces M P b c : Ceci nous montre
qu'entre les tartrates et les paratartrates la séparation
est moins grande qu'on ne pourrait le croire d'après le fait
de leur isomérie. Le groupe moléculaire commun aux
tartrates existe dans les paratartrates. Mais où donc est
la différence entre ces deux séries de sels ! La voici : les
tartrates sont tous hémièdres et pyroélectriques ; les
paratartrates ne le sont pas ou s'ils l'étaient leur hémiédrie
a un tout autre caractère que dans les tartrates. C'est
là qu'est toute la différence entre ces deux séries. Ainsi
les côtés T et T' dans un tartrate sont dissemblables ;
ils sont semblables dans un paratartrate. Ceci nous donne
aussi presque certainement l'explication du pouvoir
de déviation moléculaire des tartrates sur le
plan de polarisation des rayons lumineux. Il y a une
expérience de M. Mitscherlich très remarquable
relativement au paratartrate de soude et [illegible]

et au Tartrate correspondant. Ils ont même composition
même forme cristalline, même densité, .... et cependant
l'un dévie le plan de polarisation l'autre ne le dévie pas. Mais
ce qui a échappé à la sagacité de M. Mitscherlich c'est
l'hémiédrie du Tartrate. Là est la différence et elle suffit à
rendre compte de la différence des propriétés chimiques
de ces 2 sels et de leur différence d'action sur la
lumière polarisée.

Tels sont les résultats principaux du travail que
j'ai l'honneur d'annoncer à l'Académie et que je
publierai complètement dès que toutes les expériences
de détail seront achevées.

L. Pasteur
Préparateur de Chimie à l'École
Normale.

dans un paratartrate. Ceci nous donne aussi presque certainement l'explication du pouvoir de déviation Moléculaire des tartrates sur le plan de polarisation des rayons lumineux. Il y a une expérience de M. Mitscherlich très remarquable relativement au Paratartrate de Soude et d'Ammoniaque et au Tartrate correspondant. Ils ont même composition, même forme cristalline, même densité,.... et cependant l'un dévie le plan de polarisation, l'autre ne le dévie pas. Mais ce qui a échappé à la sagacité de M. Mitscherlich c'est l'hémyédrie du Tartrate. Là est la différence et elle suffit à rendre compte de la différence des propriétés chimiques de ces 2 sels et de leur différence d'action sur la lumière polarisée.

« Tels sont les résultats principaux du travail que j'ai l'honneur d'annoncer à l'Académie et que je publierai complètement dès que toutes les expériences de détail seront achevées. »

L. Pasteur
Préparateur de Chimie à l'École Normale.

Pli enregistré sous le n° 972
et accepté le 4 février 1850 par Flourens, Secrétaire perpétuel.

« J'ai l'honneur d'annoncer à l'Académie, sous pli cacheté, que j'ai trouvé que l'*asparagine*, l'*acide aspartique*, l'*acide malique* devient le plan de polarisation des rayons lumineux. La forme cristalline de l'asparagine est hémiédrique. C'est même après avoir reconnu l'hémiédrie des cristaux de cette substance que j'ai été conduit à y rechercher le pouvoir rotatoire.

« Je recherche en ce moment le caractère hémiédrique dans les alcalis organiques. Je pense l'avoir trouvé déjà dans la Cinchonine. »

L. Pasteur
Professeur suppléant à la faculté des sciences de Strasbourg.
Strasbourg, 22 janv. 1850.

Pli enregistré sous le n° 980
et accepté le 1er avril 1850 par Flourens, Secrétaire perpétuel.

Strasbourg, 28 mars 1850.

« Je lis dans le Journal l'Institut que Mr Dessaignes a présenté à l'Académie un travail sur l'acide aspartique dans lequel il annonce qu'il est parvenu à transformer l'acide malique en acide aspartique au moyen du bimalate d'ammoniaque.

« Je m'occupe de recherches étendues sur l'asparagine, l'acide malique et leurs dérivés. J'ai déposé dans la séance du 4 fév. un paquet cacheté dans lequel j'annonce que j'ai trouvé le pouvoir rotatoire dans l'asparagine et l'acide malique. Je suis donc sur un terrain d'études tout pareil

à celui de M^r^ Dessaignes et je pense dès lors utile de faire connaître à l'académie sous pli cacheté les faits nouveaux auxquels j'ai été conduit afin d'éviter plus tard tout débat de priorité entre M^r^ Dessaignes et moi si nous arrivons à des résultats identiques.

« Lorsqu'on fait fondre le bimalate d'ammoniaque il se transforme en un sel acide nouveau qui ne redonne plus, quand on le dissout dans l'eau chaude et qu'on le fait cristalliser des cristaux identiques avec ceux du bimalate d'ammoniaque. Le sel de plomb du nouvel acide au lieu de cristalliser en houppes soyeuses formées d'aiguilles divergeant à partir d'un centre commun, cristallise en petits prismes brillants, isolés, très nets.

« Cet acide est peut-être à l'acide malique ce que l'acide métatartrique de M^r^ Laurent est à l'acide Tartrique. Le bimalate d'ammoniaque se dissout avec une grande facilité dans l'ammoniaque à froid. Si l'on chauffe, bientôt toute la liqueur se prend en masse par la formation abondante d'un précipité blanc, amorphe insoluble dans l'eau froide ou bouillante. Cette combinaison nouvelle est très curieuse. Ainsi elle paraît inattaquable par une solution concentrée et bouillante de potasse. Elle est très soluble dans les acides. Dissoute dans l'acide chlorhydrique et précipitée de nouveau par l'ammoniaque, elle s'offre alors en petits cristaux grenus.

« Dissoute dans l'acide nitrique, puis traitée par l'acétate de plomb, elle donne un précipité blanc amorphe qui se change après quelque temps en houppes soyeuses, comme le malate de plomb.

« Cette combinaison bleuit le papier rouge de Tournesol. Elle est azotée

« Je m'occupe de son analyse.

« Cette substance ne se forme pas seule dans la réaction de l'ammoniaque sur le bimalate d'ammoniaque. Quand on l'a séparée par le filtre, si on évapore la liqueur filtrée l'excès d'ammoniaque se volatilise, la liqueur devient acide et donne un résidu sirupeux, très soluble qui additionné d'ammoniaque donne un sel acide cristallisable en petits cristaux groupés en houppes, tout différents par leur manière de cristalliser du bimalate d'ammoniaque ordinaire. »

L. Pasteur.

*Notes de M.* **Marcel Delépine** *au sujet du pli n^o^* 834.

La publication du pli ci-dessus présente un intérêt certain pour l'Histoire des sciences car elle rappelle des faits mémorables tout à l'honneur du jeune auteur qu'était alors Pasteur, préparateur de Chimie à l'École Normale, dans sa 26^e^ année.

On trouvera toutes les données qui se rapporteront plus tard à ce Mémoire dans le tome I des *Œuvres de Pasteur* (1), intitulé *Dissymétrie moléculaire.*

A propos de Mitscherlich, il est intéressant de rappeler que ce savant avait prié, en 1844, Biot de présenter à l'Académie des Sciences une Note concernant l'acide paratartrique. Ce qui fut fait dans les *Comptes rendus* du 14 octobre 1844, par Biot. Cette Note est ainsi rapportée :

« Le paratartrate et le tartrate (doubles) de soude et d'ammoniaque ont la même composition chimique, la même forme cristalline, avec les mêmes angles, le même poids spécifique, la même double réfraction et, par conséquent, les mêmes angles entre les axes optiques. Dissous dans l'eau, leur réfraction est la même. Mais, le tartrate, dissous, tourne le plan de la lumière polarisée et le paratartrate est indifférent comme M. Biot l'a trouvé pour la série de ces deux genres de sels; mais, ici, la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances sont les mêmes dans les deux corps comparés. »

Mitscherlich ayant remis à Biot des échantillons de son tartrate et de son paratartrate double, Biot se livra à des expériences et des considérations qui n'occupent pas moins de six pages et aboutissent à la même conclusion [2].

Dans le pli cacheté de mai 1848, il n'y a que juste l'allusion à l'insuffisance des données de Mitscherlich (et par suite à celles de Biot), mais presque aussitôt dans une Note des *Comptes rendus* du 22 mai 1848 (et non du 15 indiqué par Pasteur Vallery-Radot), t. 26, p. 535-538, Pasteur, sous le titre : *Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique et sur la cause de la polarisation rotatoire* (extrait), fait l'annonce remarquable de la découverte dans les cristaux de paratartrate double de soude et d'ammoniaque de deux espèces, reconnaissables par leur hémiédrie, les uns la portant à droite, les autres à gauche (avec des pouvoirs rotatoires égaux, de sens inverse). Ce fut un bel exemple de dédoublement spontané.

Les détails de préparation de ce sel double et de celle des acides et des sels simples qui leur correspondent se trouvent dans le Mémoire des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. 24, 1848, p. 442-459. Il y eut en même temps, aux *Comptes rendus* du 23 octobre 1848, t. 27, p. 401-411, un rapport confié à une Commission composée de MM. Regnault, Balard, Dumas, Biot (Rapporteur).

Les commissaires tinrent à faire répéter, sous leurs yeux, par Pasteur même, les opérations de préparation du paratartrate double, de sa cristallisation, de sa séparation en deux énantiomorphes. Le succès fut si total qu'ils n'hésitèrent pas à dire qu'il n'était pas besoin de faire l'éloge des magnifiques résultats obtenus.

---

(1) *Œuvres de Pasteur*, réunies par Pasteur Vallery-Radot, Paris, Masson.
(2) *Comptes rendus*, 29, 1844, p. 719.

*Réflexions de* MM. **Charles Dufraisse** (1) et **Léon Velluz** (1), *au sujet du pli cacheté n° 834 du 8 mai 1848.*

L'émouvante venue au jour de pages autographes de Louis Pasteur, relatives aux tout premiers balbutiements de ses études sur la dyssymétrie moléculaire des acides tartriques, est une nouvelle qui ne manquera pas d'avoir un profond retentissement dans le monde savant.

Nous en saisissons l'occasion pour remettre sous les yeux de nos contemporains quelques notions historiques fondamentales, trop fâcheusement oubliées aujourd'hui, bien que restant toujours d'une actualité sans équivalent.

Quelle que soit l'immense étendue de l'œuvre de Louis Pasteur dans le domaine de la Biologie, il ne saurait être trop rappelé que le retentissement de ses conceptions sur la dyssymétrie moléculaire fut, pour le moins, aussi considérable et qu'il représente, scientifiquement parlant, un des événements les plus notoires du XIX$^{e}$ siècle. Comme l'a déjà fait remarquer Charles Moureu (2), le « principe de Pasteur » a été le point de départ et la source toujours jaillissante de recherches qui ont ouvert d'infinies perspectives.

« Ayant affirmé, dès 1848, et par une intuition géniale, a écrit Charles Moureu, que la configuration spatiale d'une molécule optiquement active doit être fatalement énantiomorphe de celle de l'antipode, Pasteur attribuait par là-même aux structures moléculaires une rigidité qui permettait de parler de la position des atomes d'une molécule dans l'espace comme on parle de sa composition élémentaire. Ainsi, le « principe de Pasteur » devançait de beaucoup la théorie de la constitution moléculaire. A la date où il était énoncé, la notion essentielle de valence n'était qu'en gestation. C'est seulement un quart de siècle plus tard, lorsque la théorie atomique se trouva solidement établie, que Le Bel et Van't Hoff apportèrent, en 1874, le complément qui permit d'appliquer la découverte de Pasteur ».

On doit à la vérité de dire aujourd'hui que le « principe de Pasteur » gouverne la Chimie toute entière et, au premier chef, la Chimie organique, dont la stéréochimie forme l'ossature. Indépendant de toute hypothèse sur l'organisation de la matière, un tel principe n'a besoin d'aucune théorie structurale. Par contre, ce sont les théories sur la structure qui en appellent à cette loi fondamentale et qui lui doivent une obéissance inconditionnelle.

(1) Membres de l'Académie.

(2) Ch. Moureu, Préface de l'Ouvrage de F. M. Jaeger, Professeur à l'Université de Groningue : *Le principe de symétrie et ses applications*, Gauthier-Villars, Édit. Paris, 1925, Ouvrage où deux chapitres entiers sont consacrés au principe de Pasteur.

Sans elle, on n'aurait pu ni atteindre ni exploiter dans leurs plus lointaines conséquences les trois données essentielles que sont : la généralité de la tétravalence du carbone, la stricte égalité des quatre valences de cet atome et leur équipartition dans l'espace. Ces trois notions sont venues avec un bon demi-siècle d'avance sur l'état de la Physique, à une époque où déjà la simple réalité des molécules était l'objet d'âpres discussions. Non seulement elles ont tenu face aux physiciens de l'ancienne École, mais elles ont encore servi à guider un certain développement de la Mécanique quantique en s'opposant à quelques tentatives erronées d'interprétation de l'atome de carbone.

De surcroît, ce n'est pas seulement dans un lointain passé qu'on s'est servi du « principe de Pasteur ». On l'utilise encore journellement dans les différents aspects de la synthèse contemporaine, pour régler, sans appel, les points de doctrine délicats.

Nous ne terminerons pas sans souligner que ce sont les mêmes études sur la dyssymétrie des acides tartriques qui, de proche en proche et par les voies de la plus admirable logique, conduisirent le Savant à dominer progressivement de ses théories toute la Biologie, Médecine comprise, le couronnement ayant été, déjà de sa propre main, la guérison de la rage.

L'amélioration générale de la santé qui s'ensuivit a complètement transformé les conditions de vie. Les nouvelles générations sont redevables de ces bienfaits à ce qu'on a dénommé en toute justice « *l'ère pasteurienne* ». Or, cette ère a pris naissance, il y a 116 ans, dans les quelques lignes d'un modeste manuscrit tiré de l'ombre ces jours-ci.

*Ainsi*, deux immenses bouleversements scientifiques, tel était, en germes, le contenu de ce prodigieux document.

*Notes de M.* **Jean Wyart** *au sujet des plis n*$^{os}$ 972 *et* 980.

Les faits décrits dans ces deux plis cachetés ont été ensuite précisés et développés dans une première Note parue dans les *Comptes rendus* de l'Académie du 30 septembre 1850 (t. 31, p. 480-483), intitulée : *Nouvelles recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène de la polarisation rotatoire* et dans un Mémoire, portant le même titre, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique* de 1851 (3$^e$ série, t. 31, p. 67-102), puis dans une nouvelle Note à l'Académie, le 25 août 1851 (vol. 33, p. 217-222), dont le titre est : *Mémoire sur les acides aspartique et malique*, développée dans les *Annales de Chimie et de Physique* (3$^e$ série, t. 34, 1852, p. 30-64).

## CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** adresse ampliation des décrets en date du 27 février 1964, portant approbation des élections que l'Académie a faites de MM. **Pol Swings** et **Daniel Bovet**, pour occuper, parmi les Associés étrangers, les places vacantes par la mort de MM. *Niels Bohr* et *David Keilin*.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

MM. **Jean Orcel** et **Pierre Pruvost** attirent l'attention de l'Académie sur deux Ouvrages jumeaux consacrés l'un à la *Minéralogie des Argiles* [1], le second à la *Géologie des Argiles*, récemment sortis des presses de l'éditeur Masson.

Le premier qui comporte une préface de l'un d'entre eux est l'œuvre de Mlle S. Caillère et M. S. Henin, auteurs de recherches originales dans ce domaine; ils décrivent les minéraux constitutifs des argiles, minéraux demeurés mystérieux jusqu'à ce que les méthodes modernes d'investigation aient enfin révélé leur structure et expliqué leurs propriétés.

Le second est dû à M. Georges Millot, le géologue français qui s'est consacré spécialement aux argiles et qui, dans ce volume, décrit les conditions de leur gisement et les étapes de leur genèse. Les argiles offrent un intérêt considérable non seulement en agronomie, mais encore en arts céramiques ou plastiques, en technique des mines, en génie chimique, en génie civil, etc....Or, ces deux ouvrages enregistrent les remarquables progrès réalisés ces dernières années dans leur connaissance intime et leurs domaines d'utilisation.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Nouvelle méthode de dosage colorimétrique de l'acide quinique et de ses esters naturels*, par Pierre Mesnard et Guy Devaux. (Complément d'une note parue dans les *Comptes Rendus* [2]).

2° *Action du chlorure de* p-*toluènesulfonyle sur la fonction hydroxyle, indice de tosylation-pyridinée*, par Pierre Mesnard, Bazou Gibirila et Michel Bertucat. (Complément d'une Note parue dans les *Comptes rendus* [3]).

3° Commissariat à l'énergie atomique : Rapport n° 2321. *Étude des alliages uranium-plutonium aux concentrations comprises entre* 0 *et* 20 % *de*

*plutonium*, par HANOCH PARUZ. (Thèse, Paris). Rapport n° 2328. *Étude d'une méthode de détection du carbone 14 naturel utilisant un scintillateur liquide. Variations récentes de l'activité naturelle dues au carbone 14 artificiel*, par CONCÈLE LEGER (Thèse, Paris).

4° Conférences données au Palais de la Découverte : le 8 juin 1963, n° D 93, par JEAN-PAUL FLAD : *Les trois premières machines à calculer : Schickard* (1623)-*Pascal* (1642)-*Leibniz* (1673); le 16 novembre 1963, n° A 298, par Mme CLAUDE DE MAYO : *Du pétrole aux protéines*; le 14 décembre 1963, n° A 299, par MAX NAMY : *Automatisme et organisation scientifique.*

5° Centre National de la Recherche Scientifique : *Rapport National de conjoncture* 1963-1964 : Tome I, *Mathématiques, Astronomie et Sciences de la terre physique*, Tome II, *Chimie, Sciences biologiques*; Tome III, *Sciences humaines.*

## NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

### *Notice nécrologique sur* RAOUL COMBES, Membre de la Section de Botanique, par M. LUCIEN PLANTEFOL (*).

Notre Confrère **RAOUL COMBES** s'est éteint brusquement, le 27 février, à l'âge de 81 ans. Depuis deux mois son fauteuil demeurait vide, et nous savions qu'atteint d'un syndrome de Guillain, la résistance dont il avait fait preuve assurait une guérison prochaine. Le 24, après que, lui faisant visite, nous ayons parlé, lui et moi, longuement, de l'élection qui venait d'avoir lieu et de nos problèmes académiques, nous envisagions sa rentrée dans cette salle pour les premiers jours de mai. Trois jours après, tandis que, de son fauteuil de malade, il indiquait ses directives à son aide technique, il était pris d'un malaise et tombait dans une syncope mortelle. Il a été 16 ans votre Confrère, Messieurs, et, tout ce temps, il fut un des plus assidus aux séances.

Il était né en 1883 à Clermont de l'Oise où son père appartenait au personnel administratif d'un hôpital psychiatrique. Il fut élève au Collège de Clermont et, attiré par le laboratoire de Pharmacie de l'Asile, il rêva d'y entrer le plus tôt possible et d'y travailler sous la direction du Pharmacien qui avait accueilli bien volontiers ce collégien dont l'intelligence lui plaisait. Est-ce cet homme qui lui conseilla la voie courte qui devait rapidement, sans baccalauréat, le conduire à réaliser son rêve ? De fait, avant même la fin de ses études de pharmacie, nous le trouvons travaillant dans le service de Brismoret, chef du laboratoire de Pharmacologie de la

Faculté de Médecine de Paris. Il publie avec lui de 1905 à 1907 plusieurs études sur les oxyquinones végétales, dont en 1905 une Note aux *Comptes rendus* sur le juglon, naphtoquinone du Noyer. Mais il comprend que le domaine où il se sent attiré, exige qu'il connaisse la Botanique. Le voilà donc qui suit les cours de licence à la Sorbonne, étudiant si séduisant, travailleur si acharné, que les maîtres de la Botanique, Gaston Bonnier et Molliard, obtiennent pour lui la dispense nécessaire et qu'au moment où, sans baccalauréat, il est reçu à la licence en 1908, à 25 ans, il a déjà à son actif 15 publications.

Je n'eusse pas, Messieurs, levé un peu le voile sous lequel notre Confrère laissait cachées ces années pourtant brillantes de sa jeunesse, je n'aurais pas souhaité les confidences enthousiastes d'un de ses amis, si mon propos n'avait été de vous montrer à la fois la puissance de travail, la volonté de réaliser les possibilités de l'intelligence qu'il sentait en lui, et cette passion aussi de la recherche, qui a voulu qu'il regardât des résultats et dictât un plan d'expériences au moment où la mort l'a frappé. Notre Confrère était un homme secret; les verres qu'il portait, élargissant pupille et iris, dissimulaient involontairement son regard à son interlocuteur. Il ne faisait point de confidence. J'en aurai fini avec sa vie privée, selon son vœu, quand je vous aurai dit que M^me^ Combes, fille de Gaston Bonnier et qu'il avait épousée en 1909, mourut en 1946, et qu'il n'avait depuis longtemps que des parents lointains et quelques amis autour de lui.

Au contraire sa carrière nous est connue. Elle est d'abord orientée vers le laboratoire de Botanique; il y est chargé des fonctions de préparateur — les postes étaient rares alors — dès 1911; on lui confie des enseignements de Botanique à l'Institut National d'Agronomie coloniale et à l'École Nationale d'Horticulture. Mais, dans le grand ensemble qu'est la Botanique, sa vocation est la Physiologie plus particulièrement. Il se rapproche du Professeur Marin Molliard pour qui une chaire de Physiologie végétale a été récemment créée et, après la guerre de 1914, il est successivement à 36 ans préparateur, à 38 ans chef de travaux, à 48 ans maître de Conférences, pour devenir à 54 ans, professeur titulaire de la chaire de Physiologie végétale et être élu à 65 ans à l'Académie des Sciences. Carrière admirable pour celui qui avait souhaité devenir, sans baccalauréat, préparateur dans le laboratoire de Pharmacie d'un hôpital.

Son œuvre scientifique, ses réalisations légitimaient cette ascension et ce succès. Nous avons vu que ses premières publications portaient sur la Chimie végétale. Cette orientation demeure dans les travaux qui suivirent et il entreprend de très belles recherches sur les pigments anthocyaniques, recherches qui devaient l'occuper une quinzaine d'années, en le conduisant de plus en plus de la Biochimie à la Physiologie. Mais son activité lui permet d'aborder en même temps un sujet qui satisfait peut-être moins

parfaitement son esprit, mais qui mène rapidement à des résultats physiologiques et lui permet, en 1910, à 27 ans, de soutenir sa thèse de doctorat : *Détermination des intensités lumineuses optimales pour les Végétaux aux divers stades du développement.* Il obtient dans ce travail, qui est poursuivi sur les terrains de ce laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau dont il devait plus tard devenir directeur, de très intéressants résultats tels que celui-ci : « L'intensité lumineuse optimale pour un phénomène physiologique déterminé chez une espèce végétale varie au cours du développement ». Son appareillage est en somme, avant la lettre, un phytotron de la lumière, où des serres de toiles plus ou moins serrées servent à comparer à la lumière solaire des fractions qui en sont les 3/4, la moitié, le tiers, le neuvième, et l'obscurité, toutes autres conditions étant rendues aussi égales qu'il est possible. Peut-être Raoul Combes n'aimait-il pas ce travail qui comportait sans doute des imperfections, inévitables à l'époque où il fut fait, et qui lui valut pourtant la médaille d'or de l'Académie Nationale d'Agriculture à l'effigie d'Olivier de Serres. Il le présente dans sa notice, objectivement et froidement, et toujours secret, n'écrit même pas à son sujet le mot de thèse.

Ses travaux sur les anthocyanes constituaient sans doute à ses yeux son chef d'œuvre. Parce que les fleurs respirent intensément au moment où elles se colorent, on expliquait avant lui par un phénomène d'oxydation la formation de leurs pigments, rouges, violets ou bleus. On les savait de nature hétérosidique, mais on ignorait leur mode de formation. Raoul Combes a réussi à montrer après l'apport des sucres dans l'organe qui va se colorer, la formation intermédiaire d'un composé oxyflavonique incolore, puis la réduction de celui-ci en une anthocyane. D'une cellule incolore mais contenant le précurseur oxyflavonique, il a réussi à faire une cellule colorée grâce à un réducteur et il a établi le parallélisme exact entre les deux séries chimiques : oxyflavonosides et anthocyanosides. Deux prix de notre Académie en 1911 et 1919, mais aussi cette forme de gloire qu'est l'adoption des conclusions par les grands traités, ont récompensé cette réussite remarquable.

Sans doute le souvenir de cette œuvre de sa jeunesse demeurera-t-il attaché au nom de Raoul Combes; mais pourtant ce n'est pas là ce qui constitue vraiment pour ceux qui ont été les témoins de sa vie scientifique l'expression la plus personnelle de son œuvre de physiologiste. L'activité la plus typique de notre Confrère s'est exprimée dans l'étude de l'action exercée par le milieu ambiant sur la physiologie des Végétaux, — je serais tenté de dire sur l'économie des Végétaux, car ce mot exprime mieux les rapports existant entre les diverses fonctions dans la vie d'un être. Il est en ce domaine l'héritier lointain de Lamarck, le successeur de Costantin et de Bonnier. Mais comme il va plus loin que ceux-ci ! Il ne se contente pas de constater l'action morphogène des climats. Si le climat alpin rend naines les plantes, il souhaite connaître comment s'échelonnent

les actions successives qui aboutissent à ce nanisme et il enchaîne ainsi théoriquement les trois séries de faits suivantes : la première action s'exerce sur le fonctionnement physiologique de la plante : chaque fonction peut être modifiée dans son intensité. Le second maillon de la chaîne des causes est la variation physicochimique consécutive à la variation des fonctions : par exemple sous le climat alpin, les sucres dus à la photosynthèse s'accumulent dans les cellules et la pression osmotique augmente. Le troisième chaînon est enfin l'action exercée sur la forme de la plante : la pression osmotique élevée réduit la taille des cellules et ralentit leur division. Ainsi c'est indirectement, par le moyen de la physiologie et de la nature physicochimique, que les facteurs du climat agissent sur la forme de la plante.

Plutôt qu'à l'action d'un climat, c'est surtout à l'étude d'un milieu expérimental facilement reproductible au laboratoire, le milieu aquatique, qu'il devait consacrer ses efforts et voici bientôt 30 ans qu'il avait ouvert ce domaine de recherches. Il a choisi habilement les plantes qui lui ont servi de sujets : l'*Œnanthe Phellandrium*, Ombellifère aux feuilles aériennes et aux feuilles immergées très dissemblables, chez laquelle il est parvenu, par l'action de températures convenables, à modifier le métabolisme de telle sorte que, dans l'air les feuilles prennent la forme des feuilles aquatiques, ou dans l'eau la forme des feuilles aériennes — la *Veronica Anagallis* aux modifications morphologiques moins frappantes, mais qui consent à croître immergée dans une solution de glucose à 10 %. Cette plante, qui ne contient pas trace de nitrates dans l'air, en accumule jusqu'à 10 % en culture sous l'eau. Et l'on conçoit que le développement de telles recherches fournissait à l'activité de Raoul Combes, à son désir des techniques de dosages très parfaites, la matière la plus favorable. La dernière Note qu'il a publiée est du 11 mars 1963 : elle continue l'analyse de l'accumulation des nitrates chez la *Veronica* immergée. Elle confronte les résultats de toute une série de dosages des nitrates, des phosphates, du potassium, du calcium, du magnésium, échelonnés sur trois ans; elle distingue parmi les nitrates qui pénètrent dans la plante deux fractions : l'une participe aux synthèses protéiques, l'autre s'immobilise à l'état de nitrate de potassium inutile jusqu'à la fin de la végétation. Vous devinez, à travers ce seul résultat, la complexité du travail fourni dans toutes ces recherches qui confirment l'hypothèse d'une chaîne d'action à trois maillons, physiologique, physicochimique, morphologique et donnent leur sens causal exact aux variations, faciles à constater, de la forme.

Les deux exemples que j'ai choisis sont les plus typiques du mode de pensée, du domaine où a travaillé notre Confrère. Bien entendu, dans les 150 Notes et Mémoires qu'il a publiés, il y a bien d'autres sujets : le jaunissement automnal des feuilles dont il a expliqué le mécanisme, la culture pure des Végétaux supérieurs en milieu stérile, pour laquelle il a imaginé un excellent dispositif, reproduit dans les traités de Physio-

logie végétale; il s'est occupé de la biochimie de la fleur, s'est intéressé en tant que Directeur du laboratoire de Biologie de la Station du Froid au C. N. R. S. à la conservation des fruits; j'allais oublier ses recherches bactériologiques sur les affections typhoïdes du cheval durant la guerre de 1914. Au total c'est, avec une continuité parfaite dans les méthodes d'esprit et dans les problèmes étudiés, l'œuvre d'une vie très bien remplie.

Mais n'oublions pas le Professeur. Certains de nos Confrères qui ont été ses Collègues et d'autres ses élèves, le reprocheraient à juste titre. Il s'est acquitté avec une conscience parfaite des enseignements qui lui étaient confiés, en ayant bien en vue l'intérêt des étudiants. Après son premier contact avec les élèves des Écoles appliquées, dès 1919 il complétait à la Sorbonne l'enseignement physiologique que donnait Molliard et exposait la systématique des Angiospermes; puis ce fut au P. C. B. qu'il professa; enfin dans la chaire de Physiologie végétale. Ses cours étaient simples, clairs, tenant compte vraiment du savoir des étudiants. Plusieurs ont été édités et ont connu un succès, en France et même hors de France puisque l'un d'eux a été traduit en japonais. Raoul Combes s'intéressait aussi à l'Histoire des Sciences et a publié une *Histoire de la Biologie végétale en France* que récompensa en 1934 votre prix Binoux d'Histoire et de Philosophie des Sciences.

Les qualités de travailleur acharné, d'habile constructeur d'une pensée scientifique vraie, de Professeur assuré de la noblesse de sa tâche et d'homme décidé à faire en toute conscience son devoir, ont sans doute été en 1944 les raisons du choix qu'on fit de lui, comme Directeur de l'Office de la Recherche Scientifique Coloniale, qui devait devenir quelques années plus tard l'Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer. Pour préciser l'importance de l'œuvre qu'on lui confiait alors, je laisse la parole au Général Tilho qui vous disait en 1948 : « Parmi les grands problèmes qui se posent à notre pays, l'un des plus difficiles à résoudre est l'édification de l'Union Française, en remplacement de ce qui fut jusqu'alors notre Empire colonial.... Cette union Française, créée *théoriquement* par notre Constitution actuelle, reste encore à réaliser pratiquement dans les âmes des peuples et des races appelées à s'y intégrer »; il ajoutait que les matériaux essentiels lui apparaissaient comme devant être surtout d'ordre culturel et spirituel et l'Office de la Recherche Scientifique Coloniale était à ses yeux un moyen essentiel d'une telle réalisation. Il précisait : « La cimentation de l'Union Française par la Recherche Scientifique Coloniale, sera la plus solide, la plus durable et la plus efficace de toutes. » On peut dire que Raoul Combes se donna, de toute son ardeur, à cette œuvre grandiose, mais difficile. Il a donc sacrifié une part très importante de son temps et, par l'effort qu'il a fourni, il a bien mérité de la France.

D'autres sans doute, informés d'avance des problèmes pratiques qu'il devait rencontrer, auraient eu la tâche plus facile. Eussent-ils mieux

réussi ? J'en appelle au témoignage de notre Confrère, Roger Heim. « Il est heureux que le pays ait trouvé un homme de science et de conscience, qui ait su mettre en route obstinément, peu à peu, à travers toute l'Union Française, ce réseau de stations d'étude, alimenté par les chercheurs dont il poursuit inlassablement le recrutement. Missions nombreuses qu'il contrôle, laboratoires qu'il édific, Instituts de recherche à Abidjan, à Tananarive, à Nouméa, à Brazzaville; grâce à lui un important mécanisme de recherches s'est mis en marche. Il lui apporte toute sa conviction. » Et je puis ajouter que tant qu'il fut à la tête de l'œuvre, il la considéra comme son plus haut devoir.

Messieurs, Raoul Combes avait souhaité aller au cimetière presque seul, sans qu'aucun de nous l'accompagnât, sans que fut présente la Faculté où il avait passé toute sa vie. Mais il savait inévitable que nous entendions ici son éloge. C'est donc ici que nous devons dire adieu à cet homme que, parce qu'il a toujours voulu faire son devoir, la vie a porté infiniment plus loin que ne l'avait rêvé sa jeunesse. Pour bien des causes, il force notre admiration. Dans la recherche de la vérité, dans la formation de ses élèves, dans l'accomplissement de sa tâche, il a fait honneur, pleinement, à l'Académie qui l'avait choisi.

## DÉLÉGATIONS.

M. **Georges Poivillers** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies du 4$^{\text{eme}}$ Centenaire de la naissance de Galilée qui auront lieu à Rome du 26 avril au 2 mai 1964.

A 15 h 45 l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Roger Heim**, l'Académie émet le vœu suivant concernant la protection de la Forêt de Fontainebleau et plus particulièrement celle du massif dit des « Trois Pignons » [4] :

« Les Membres de l'Académie des Sciences, soucieux de contribuer à la défense des ultimes forêts de l'Ile-de-France et particulièrement à la sauvegarde de celle de Fontainebleau, survivance de la forêt gauloise de Bière, patrimoine incomparable de richesses naturelles nationales, apprennent avec une profonde satisfaction qu'une somme de quinze millions de francs vient d'être votée par le Conseil d'administration du District parisien pour l'acquisition de forêts avoisinant la capitale.

« Ils tiennent à exprimer à M. Delouvrier, Délégué général du District parisien, leur gratitude pour la part déterminante qu'il a prise dans cette décision. Ils souhaitent très vivement, à ce propos, que puisse être placée en priorité l'acquisition des territoires annexes de la forêt domaniale de Fontainebleau, situés à l'Ouest de celle-ci, plus particulièrement le massif des Trois Pignons, dont l'intérêt scientifique et artistique est capital. D'ailleurs, cette zone, qui s'étend à la fois sur les départements de

Seine-et-Marne et de Seine-et-Oise, a fait déjà l'objet d'inscriptions à l'inventaire supplémentaire des Sites par l'arrêté du 29 janvier 1943, modifié par ceux du 25 juin et du 31 juillet de la même année.

« Cette région, de plus en plus menacée par les demandes fréquentes d'ouverture de carrières et de permis de construire, mérite avant toute autre d'être inscrite en tête du programme d'acquisitions d'espaces verts auquel s'applique l'importante subvention obtenue. »

Sur la proposition du Comité National des Sciences biologiques, la délégation française à l'Assemblée générale que l'**Union internationale des Sciences biologiques** doit tenir à Prague du 18 au 22 juillet 1964, est composée ainsi qu'il suit : MM. **Pierre Chouard**, **Roger Ulrich**; **Charles Bocquet**, **Édouard Boureau**, **Jacques Sénez**, **Pierre Drach**; **Claude Delamare-Deboutteville**, **Maxime Lamotte**, **Jean-Marie Pérès**, **Georges Teissier**. Suppléants éventuels : MM. **Alexis Moyse**, **Richard Vibert**.

La Séance est levée à 16 h 5.

R. C.

(*) Séance du 9 mars 1964.
(1) Séance du 23 décembre 1963, t. 257, p. 4080.
(2) Séance du 11 février 1963, t. 256, p. 1551.
(3) Séance du 13 novembre 1963, t. 257, p. 2999.
(4) Comité Secret du 9 mars 1964.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Analyse harmonique de pseudomesures. Intégration par rapport aux pseudomesures.* Note (*) de M. **Arne Beurling**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Cette Note fait suite aux Notes (1), (2), (3) et (4) dont nous conservons les notations.

15. Guidé par la notion de représentation caractéristique nous allons définir une intégrale (notée $Sg\,df$) qui sera utile dans l'étude des pseudomesures.

Pour cela, nous introduirons les définitions suivantes. Par « presque tous les intervalles » $\omega = (a, b)$ on entend les intervalles dont les extrémités $a$, $b$ restent en dehors d'un ensemble de mesure linéaire nulle. Dans le demi-plan $\Omega$ on désigne par $d\omega$ la mesure de Lebesgue $da\,db$, et par $d\sigma$ la mesure hyperbolique $d\omega/|\omega|^2$, où $|\omega| = b - a$. Si $\omega$ est un intervalle et $t$ un nombre réel, on écrit $\omega^t$ pour l'intervalle translaté $\{x \mid x - t \in \omega\}$. A toute fonction localement sommable $f(t)$ on associe une « fonction faiblement additive d'intervalle » : $f(\omega) = f(b) - f(a)$. On ne distingue pas ici les intervalles ouverts, semi-ouverts et fermés. On dit que $f(\omega)$ ou $f(t)$] appartient à la classe $\Delta^2$ si toutes les semi-normes

$$\|f, \tau\| = \sqrt{m_2(f, \tau)} = \left\{\int_{-\infty}^{\infty} |f(t+\tau) - f(t)|^2\,dt\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (\tau > 0) \tag{30}$$

sont finies. Si $\alpha = (x, y)$ et $\omega = (a, b)$ on introduit le noyau faiblement additif de deux intervalles $\chi(\alpha, \omega) = \chi(y, \omega) - \chi(x, \omega)$, où $\chi(t, \omega)$ désigne la fonction caractéristique de $\omega$.

Cela posé, on associe à toute $f(\omega) \in \Delta^2$ une fonction « conjuguée » $\tilde{f}(\omega) \in \Delta^2$ définie comme suit.

Lemme VI. — *Pour toute $f(\omega) \in \Delta^2$ la limite*

$$\tilde{f}(\alpha) = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\pi} \int_{\Omega_\varepsilon} \chi(\alpha, \omega) f(\omega)\, d\sigma(\omega) \tag{31}$$

*existe pour presque tous les intervalles $\alpha$, et $\tilde{f}(\alpha) \in \Delta^2$. La transformation $f \to \tilde{f}$ est isométrique pour toutes les semi-normes* (30); *autrement dit, on a*

$$\|f, \tau\| = \|\tilde{f}, \tau\| \qquad (\tau > 0).$$

*Pour presque tous les* $\omega$ *on a*

$$f(\omega) = \lim_{\varepsilon \searrow 0} \frac{1}{\pi} \int_{\Omega_\varepsilon} \chi(\alpha, \omega) \tilde{f}(\alpha)\, d\sigma(\alpha). \tag{32}$$

*Démonstration.* — En notant que $\chi(\alpha, \omega)$ est égale à 1 pour $a \in \alpha$, $b \notin \alpha$, égale à $-1$ pour $b \in \alpha$, $a \notin \alpha$, et nulle en dehors de ces deux régions, on trouve que l'intégrale dans (31) peut s'écrire

$$\frac{1}{\pi} \int_{|t| \geq \varepsilon} f(\alpha^t) \frac{dt}{t} = \tilde{f}_\varepsilon(\alpha).$$

Il s'ensuit pour $s$ réel,

$$\tilde{f}_\varepsilon(\alpha^s) = \frac{1}{\pi} \int_{|t| \geq \varepsilon} f(\alpha^{s+t}) \frac{dt}{t} = \frac{1}{\pi} \int_{|u-s| \geq \varepsilon} f(\alpha^u) \frac{du}{u-s}.$$

Conformément aux résultats classiques sur la transformation de Hilbert dans l'espace $L^2$, la limite $\tilde{f}(\alpha^s)$ existe p. p. pour $s$, $\alpha$ étant fixe, et les normes au sens de $L^2$ des fonctions $\tilde{f}(\alpha^s)$ et $f(\alpha^u)$ sont égales, ce qui prouve l'isométrie énoncée. La limite $\tilde{f}(\alpha)$ existe évidemment pour tout $\alpha = (x, y)$, tel que $x$ et $y$ soient hors de l'ensemble de mesure nulle où l'intégrale

$$\int_\varepsilon^1 \frac{f(x+t) - f(x-t)}{t}\, dt$$

n'a pas de limite finie quand $\varepsilon \searrow 0$. Puisque $\chi(\alpha, \omega)$ est faiblement additive comme fonction de $\alpha$, $\tilde{f}(\alpha)$ l'est aussi. La formule d'inversion (32) résulte de la relation $\chi(\alpha, \omega) = -\chi(\omega, \alpha)$ et du fait que $\mathcal{H}^2 g = -g$, où $\mathcal{H}$ est la transformation de Hilbert et $g \in L^2$.

On observe que (32) fournit une représentation caractéristique de $f$, bien que moins précise que celle considérée pour une $f$ continue.

Par définition, on dira qu'une fonction $g$ est S-sommable par rapport à la pseudomesure $df$, si l'on a $g \in \Delta^2$, $f \in \Delta^2$ et

$$\|g; f\| = \int_0^\infty \|g, \tau\| \cdot \|f, \tau\| \frac{d\tau}{\tau^2} < \infty. \tag{33}$$

Dans ces conditions, on pose

$$\mathrm{S} g\, df = \frac{1}{\pi} \int_\Omega g(\omega) \tilde{f}(\omega)\, d\sigma(\omega). \tag{34}$$

Ici, le second membre est une intégrale bien définie puisque

$$\int_\Omega |g| \cdot |\tilde{f}|\, d\sigma = \int_0^\infty \frac{d\tau}{\tau^2} \int_{-\infty}^\infty |g(t+\tau) - g(t)| \cdot |\tilde{f}(t+\tau) - \tilde{f}(t)|\, dt \leq \|g; f\|.$$

La sommabilité ainsi définie entraîne aussi que $g$ et $df$ sont transformées de Fourier des fonctions G $(x)$ et F $(x)$ localement de carré sommable et définies p. p. pour $x$ réel par les formules

$$\mathrm{G}(x)\,(e^{-i\tau x}-1)=\underset{T=\infty}{\mathrm{l.\,e.\,m.}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-T}^{T}(g(t+\tau)-g(t))\,e^{itx}\,dt \qquad (\tau>0). \tag{35}$$

$$i\frac{\mathrm{F}(x)}{x}(e^{-i\tau x}-1)=\underset{T=\infty}{\mathrm{l.\,e.\,m.}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-T}^{T}f(t+\tau)-f(t))\,e^{itx}\,dt \qquad (\tau>0). \tag{36}$$

Par un argument évident, on s'assure que G et F sont indépendantes de $\tau$.

LEMME VII. — *Si $g$ est* S-*sommable par rapport à la pseudomesure $df$, on aura pour $s$ réel*

$$\mathrm{S}g(t+s)\,df(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{G}(-x)\,\mathrm{F}(x)\,e^{isx}\,dx. \tag{37}$$

*avec*

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\,\mathrm{G}(-x)\,|.|\,\mathrm{F}(x)\,|\,dx\leqq\pi^{-1}\,\|g;f\|, \tag{38}$$

*où* G $(x)$ *et* F $(x)$ *sont définies par* (35) *et* (36).

*Démonstration.* — Désignons par $\psi(s)$ le premier membre de (37). Donc

$$\psi(s)=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{d\tau}{\tau^2}\int_{-\infty}^{\infty}(g(t+s+\tau)-g(t+s))\,(\tilde{f}(t+\tau)-f(t))\,dt,$$

où les deux facteurs sont transformées de Fourier des fonctions

$$\mathrm{G}(x)=\mathrm{G}(x)\,(e^{-i\tau x}-1)\,e^{-isx}, \qquad \frac{\mathrm{F}(x)}{|x|}(e^{-i\tau x}-1)$$

respectivement, d'où résulte par la relation de Parseval dans $\mathrm{L}^2$,

$$\psi(s)=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{d\tau}{\tau^2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{4\,\mathrm{G}(-x)\,\mathrm{F}(x)}{|x|}\sin^2\frac{x\tau}{2}\,e^{isx}\,dx. \tag{39}$$

On emploie ici les relations de Parseval

$$4\int_{-\infty}^{\infty}|\,\mathrm{G}(x)\,|^2\sin^2\frac{x\tau}{2}\,dx=\|g,\tau\|^2, \tag{40}$$

$$4\int_{-\infty}^{\infty}\frac{|\,\mathrm{F}(x)\,|^2}{x^2}\sin^2\frac{x\tau}{2}\,dx=\|f,\tau\|^2=\|f,\tau\|^2, \tag{41}$$

d'où découle, à l'aide de l'inégalité de Schwarz,

$$4\int_{-\infty}^{\infty}\frac{|\,\mathrm{G}(-x)\,|.|\,\mathrm{F}(x)\,|}{|x|}\sin^2\frac{x\tau}{2}\,dx\leqq\|g,\tau\|.\|f,\tau\|. \tag{42}$$

Si l'on intègre cette relation par rapport à $\tau^{-2}\,d\tau$ sur $(0, \infty)$, on obtient

$$\pi \int_{-\infty}^{\infty} |\mathrm{G}(-x)|.|\mathrm{F}(x)|\,dx \leq \| g; f \|,$$

et (38) est établie. Un changement de l'ordre d'intégration est donc légitime dans (39) et donne comme résultat la formule (37).

Lemme VIII. — *Soit $g$ continue et de carré sommable sur $(-\infty, \infty)$ et soit $df$ une mesure à support compact telle que $g$ soit* S-*sommable pour $df$. Dans ces conditions, on a*

$$\int_{-\infty}^{\infty} g\,df = \mathrm{S}g\,df. \tag{43}$$

*Démonstration.* — Les fonctions G $(x)$ et F $(x)$ figurant dans le lemme VII coïncident p. p. avec

$$\mathrm{G}(x) = \underset{\mathrm{T}=\infty}{\mathrm{l.\,e.\,m.}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\mathrm{T}}^{\mathrm{T}} g(t)\,e^{itx}\,dt, \qquad \mathrm{F}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx}\,df(t) \quad \text{respectivement.}$$

Les fonctions

$$\varphi(s) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t+s)\,df(t), \qquad \psi(s) = \mathrm{S}g(t+s)\,df(t)$$

sont continues et possèdent toutes les deux la fonction sommable $\sqrt{2\pi}\,\mathrm{G}(-x)\,\mathrm{F}(x)$ comme transformée de Fourier. Donc $\varphi(s) = \psi(x)$.

Lemme IV. — *Soient $\{g_n\}_0^\infty$ et $\{f_n\}_0^\infty$ des fonctions localement de carré sommable, soumises aux conditions :*

1° $g_0$ *est* S-*sommable pour la pseudomesure $df_0$*;

2° $\| g_n, \tau \| \leq \| g_0, \tau \|$ et $\| f_n, \tau \| \leq \| f_0, \tau \|$ $(n = 1, 2, \ldots, \tau > 0)$;

3° *les limites*

$$g_\infty(t) = \lim_{n=\infty} f_n(t), \qquad f_\infty(t) = \lim_{n=\infty} f_n(t)$$

*existent p. p. Dans ces conditions, on a*

$$\lim_{n=\infty} \mathrm{S}g_n f_n = \mathrm{S}g_\infty\,df_\infty. \tag{44}$$

*Démonstration.* — Il découle des hypothèses que les $g_m$ sont S-sommables pour toutes les $f_n$ $(0 \leq m, n \leq \infty)$. On aura donc

$$\mathrm{S}g_\infty\,df_\infty - \mathrm{S}g_n\,df_n = \mathrm{S}(g_\infty - g_n)\,df_\infty + \mathrm{S}g_n\,d(f_\infty - f_n),$$

où le second membre est majoré par

$$\pi^{-1}(\|g_\infty - g_n; f_0\| + \|g_0; f_\infty - f_n\|),$$

quantité qui tend vers zéro d'après le théorème de Lebesgue.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 406.

(2) *Ibid.*, 258, 1964, p. 782.

(3) *Ibid.*, 258, 1964, p. 1380.

(4) *Ibid.*, 258, 1964, p. 1984.

THÉORIE DES DISTRIBUTIONS. — *Distributions homogènes et invariantes, opérateurs différentiels associés.* Note (*) de M. **Pierre Jeanquartier**, présentée par M. Jean Leray.

Soit $\mathcal{H}_\nu$ l'espace des distributions $f(x, t)$ ($x \in R^n$, $t \in R$) invariantes par le groupe des transformations linéaires de $R^{n+1}$ qui conservent $t$ et une forme quadratique $u = u(x)$ de signature quelconque et homogènes au sens suivant : $f(\lambda x, \lambda^a t) = \lambda^\nu f(x, t)$, pour tout $\lambda > 0$, $a$ étant un nombre rationnel $> 0$. On donne une représentation paramétrique de $\mathcal{H}_\nu$ à l'aide du dual d'un espace de fonctions d'une variable réelle et l'on considère les opérateurs différentiels à coefficients constants qui conservent $\mathcal{H} = \bigcup \mathcal{H}_\nu$.

Dans une Note précédente [1] on a montré que l'opérateur $\partial/\partial t - \square$, où

$$\square = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_{p+1}^2} - \ldots - \frac{\partial^2}{\partial x_n^2},$$

admettait une solution élémentaire E invariante par le groupe G des transformations linéaires de $R^{n+1} \ni (x, t)$ conservant $t$ et la forme quadratique

$$u = u(x) = x_1^2 + \ldots + x_p^2 - x_{p+1}^2 - \ldots - x_n^2,$$

et homogène au sens suivant : lorsque $x$ et $t$ sont changés en $\lambda x$ et $\lambda^2 t$ ($\lambda > 0$), E est multipliée par $\lambda^{-n}$. Ce résultat est bien connu si $p = n$, cas de l'opérateur de la chaleur.

Plus généralement, soit $a$ un nombre rationnel positif. Nous dirons que $f(x, t) \in \mathcal{D}'(R^{n+1})$ est homogène de degré $\nu$ si $f(\lambda x, \lambda^a t) = \lambda^\nu f(x, t)$, pour tout $\lambda > 0$. Désignons par $\mathcal{H}_\nu$ le sous-espace de $\mathcal{D}'(R^{n+1})$ formé des distributions homogènes de degré $\nu$ et invariantes par le groupe G. Dans la suite, nous supposerons que $p$ et $q = n - p$ sont des entiers $\geq 1$ ; des résultats analogues sont valables si $p = n$.

Indiquons d'abord une représentation paramétrique de $\mathcal{H}_\nu$. Soit $\Omega$ l'ouvert de $R^{n+1}$ défini par $|x| t \neq 0$. L'application $(x, t) \to u |t|^{-2/a}$ de $\Omega$ sur R étant régulière, pour tout $f \in \mathcal{H}_\nu$, il existe deux distributions $h_+$ et $h_-$ sur R telles que :

$$\langle f, \varphi \rangle = \langle h_+, \alpha_\nu^+ \varphi \rangle + \langle h_-, \alpha_\nu^- \varphi \rangle,$$

pour tout $\varphi \in \mathcal{D}(\Omega)$, où

$$\alpha_\nu^\pm \varphi(s) = \int_{\pm t > 0} \delta\left(u |t|^{-\frac{2}{a}} - s\right) \varphi(x, t) |t|^{\frac{\nu}{a}} \, dx \, dt,$$

$\delta(s) \in \mathcal{D}'(R)$, mesure de Dirac. L'application

$$\alpha_\nu : \quad \varphi(x, t) \to (\alpha_\nu^+ \varphi(s), \alpha_\nu^- \varphi(s))$$

de $\mathcal{D}(\Omega)$ sur le produit $\mathcal{D}(R) \times \mathcal{D}(R) = \mathcal{D}(R)^2$ est linéaire continue. Il est possible de prolonger $\alpha_\nu$ en une application linéaire, notée encore $\alpha_\nu$,

de $\mathcal{D}(R^{n+1})$ sur un espace vectoriel $K_\nu$, formé de couples de fonctions d'une variable réelle $s$, de classe $C^\infty$ pour $s \neq 0$, et ayant, lorsque $s$ tend vers $0$, $-\infty$ ou $+\infty$, des développements asymptotiques de types déterminés. On peut munir $K_\nu$ d'une structure d'espace de Fréchet, de sorte que l'injection $\mathcal{D}(R)^2 \subset K_\nu$ et l'application $\alpha_\nu : \mathcal{D}(R^{n+1}) \to K_\nu$ soient continues, et que l'image du dual $K'_\nu$ par la transposée $\alpha'_\nu : K'_\nu - \mathcal{D}'(R^{n+1})$ contienne $\mathcal{H}_\nu$. De façon précise, *il existe un sous-espace vectoriel fermé* $H_\nu$ *de* $K'_\nu$, *de codimension finie, tel que* $\alpha'_\nu$ *induise un isomorphisme de* $H_\nu$ *sur* $\mathcal{H}_\nu$. Remarquons que $K'_\nu$ n'est pas un espace de distributions au sens habituel; par exemple, les coefficients des développements asymptotiques des éléments de $K_\nu$, lorsque $|s| \to \infty$, définissent des éléments de $K'_\nu$ à support $|s| = \infty$. Cependant, à tout élément $h$ de $K'_\nu$ correspond, par restriction à $\mathcal{D}(R)^2 \subset K_\nu$, un couple $(h_+, h_-)$ de distributions sur R; mais $\mathcal{D}(R)^2$ n'étant pas dense dans $K_\nu$, $(h_+, h_-)$ ne détermine pas $h$. Aux éléments de $H_\nu$ nuls sur $\mathcal{D}(R)^2$, $\alpha'_\nu$ fait correspondre les éléments de $\mathcal{H}_\nu$ nuls sur $\Omega$.

Distinguons trois cas; premier cas : $p$ et $q$ impairs; deuxième cas : $p$ impair et $q$ pair; troisième cas : $p$ et $q$ pairs; (le cas $p$ pair et $q$ impair se ramène au deuxième cas). Soit $N_\nu$ l'ensemble des entiers $j \geqq 0$ tels que $(\nu + a + 2j + 2)/a$ soit entier $\leqq 0$. Dans les premier et troisième cas, soit $N'_\nu$ l'ensemble des $j \in N_\nu$ tels que $j \geqq (n-2)/2$. Dans le deuxième cas, soit $N'_\nu$ l'ensemble des entiers $j \geqq (n-3)/2$ tels que $(\nu + a + 2j + 3)/a$ soit entier $\leqq 0$. La codimension de $H_\nu$ dans $K'_\nu$ est égale à $\mathrm{Card}(N_\nu) + \mathrm{Card}(N'_\nu)$. En particulier, on a $H_\nu = K'_\nu$ sauf pour une suite discrète de valeurs négatives de $\nu$.

Désignons par $\mathcal{H}$ la réunion des $\mathcal{H}_\nu$ lorsque $\nu$ parcourt le corps C des nombres complexes. Soient $b$ et $c$ les entiers $> 0$, premiers entre eux, tels que $a = 2(b/c)$. L'opérateur différentiel à coefficients constants le plus général conservant $\mathcal{H}$ est de la forme :

$$D = \square^h \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^k \sum_{j=0}^{m} a_j \square^{jb} \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^{(m-j)c},$$

où $h, k, m$ sont des entiers $\geqq 0$, $a_j \in C$. L'opérateur D applique $\mathcal{H}_\nu$ dans $\mathcal{H}_\mu$, $\mu = \nu - 2h - ak - 2bm$.

Or les distributions de $\mathcal{H}$ sont tempérées, et la transformation de Fourier établit un isomorphisme de $\mathcal{H}_\nu$ sur $\mathcal{H}_{\nu'}$, avec $\nu' = -(\nu + n + a)$ pour tout $\nu \in C$. On peut donc remplacer l'étude de l'application $D : \mathcal{H}_\nu \to \mathcal{H}_\mu$ par celle de $\mathcal{T} : \mathcal{H}_{\nu'} \to \mathcal{H}_{\mu'}$, où $\mathcal{T}$ est la multiplication par le polynome $\mathcal{T}(u, t)$ associé à D. A l'aide des isomorphismes $\alpha'_\nu : H_\nu \to \mathcal{H}_\nu$, on peut enfin remplacer $\mathcal{T}$ par une application $P' : H_{\nu'} \to H_{\mu'}$. L'application linéaire $P'$ est analogue à la multiplication d'une distribution par un polynome dans le cas d'une seule variable, et il est aisé de déterminer le noyau et l'image de $P'$. On en déduit que *pour tout* $\nu \in C$, *l'appli-*

*cation* $D : \mathcal{H}_\nu \to \mathcal{H}_\mu$ *a une image de codimension finie* $e_\nu$ *et un noyau de dimension finie* $d_\nu = d + e_\nu$, où $d$ ne dépend que de l'opérateur D. Soit $\bar{n}$ la partie entière de $(n-2)/2$, et posons $h_0 = h - \bar{n}$ si $h > \bar{n}$, $h_0 = 0$ si $h \leqq \bar{n}$. On a $d = 2(h + h_0 + k + m_0)$, où $m_0$ est le nombre de zéros réels du polynome

$$Q(s) = \sum_{j=0}^{m} a_j (i)^{(m-j)(-2/h)} s^j.$$

Le nombre $e_\nu$ peut être calculé explicitement. Par exemple, si $N_\nu$ et $N'_\nu$ sont vides, on a $e_\nu = 0$. On peut également donner une condition pour que D admette une solution élémentaire dans $\mathcal{H}$, c'est-à-dire dans $\mathcal{H}_{2h+ak+2mb-n-a}$, puisque $\delta \in \mathcal{H}_{-n+a}$. Une telle solution n'existe pas dans tous les cas.

Prenons par exemple

$$D = z\left(\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right)^c + (-\Box)^b,$$

où $z$ est un nombre complexe non nul. Soit $n_\nu$ le nombre d'éléments de $N_\nu$ et $n'_\nu$ celui de $N'_\nu$. On a alors $d = 2m_0$, avec $m_0 = 0$ si $z$ n'est pas réel et $m_0 = 1$ si $z$ est réel.

Dans le premier cas, $e_\nu$ est nul sauf si $z$ n'est pas réel et que $n_\nu \neq 0$, auquel cas $e_\nu = 1$.

Dans les deuxième et troisième cas, lorsque $z$ n'est pas réel, on a $e_\nu = 1$ si un seul des nombres $n_\nu$ et $n'_\nu$ est non nul, et $e_\nu = 2$ si $n_\nu$ et $n'_\nu$ sont tous deux non nuls; lorsque $z$ est réel $> 0$, que $b$ est impair, $c$ pair et que $n'_\nu \neq 0$, on a $e_\nu = 1$; lorsque $z$ est réel $< 0$, que $b$ est impair, $c$ pair et que $n_\nu$ et $n'_\nu$ sont non nuls, on a $e_\nu = 1$ dans le deuxième cas si $c/2$ est pair, et dans le troisième cas; dans tous les autres cas $e_\nu$ est nul.

L'opérateur D admet une solution élémentaire dans $\mathcal{H}$ sauf dans le deuxième cas, si $c/2$ et $b$ sont des entiers impairs, $b \geqq n$, et que $z$ n'est pas réel négatif.

(*Chemin du Liaudoz*, 73, *Lausanne* 12, *Suisse*)

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1427.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Sur la résolution des équations opérationnelles dans les espaces de Banach.* Note (*) de Mme **Monique Ghinea**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Kantorovitch dans une série de Mémoires parus entre 1948 et 1957 [(1), (2), (3)] a généralisé le processus de Newton-Raphson aux équations opérationnelles dans un espace de Banach. Altman de son côté, dans des Mémoires parus entre 1957 et 1961 [(4) à (7), (9)], s'en tenant aux équations fonctionnelles, donne un procédé qui constitue également une généralisation de la méthode de Newton-Raphson et qui peut s'appliquer même là où la méthode de Kantorovitch tombe en défaut. D'autre part, Altman [(8), (10)], généralisant la méthode de Laguerre et celle de König construit des itérations d'ordre supérieur à 2.

Dans un Mémoire en cours de parution, je me propose de montrer que les méthodes d'itération des équations scalaires algébriques ou transcendantes telles qu'elles ont été exposées dans un travail antérieur (11), restent en partie valables moyennant des hypothèses assez larges lorsqu'on passe aux équations opérationnelles ou fonctionnelles dans les espaces de Banach. En particulier, le procédé (P) permettant de construire une itération d'ordre $p+1$ à partir d'une itération d'ordre $p$ ($p \geqq 2$) s'applique dans les espaces de Banach moyennant des conditions du type de Lipschitz.

Soit à résoudre une équation opérationnelle $f(x) = 0$, où $x$ est un élément d'un espace de Banach X et $f(x)$ un élément d'un espace de Banach Y. Je me propose de construire une itération de la forme (12) :

$$\Phi(x) = x + \lambda(x) f(x)$$

dans laquelle $\lambda(x)$ désigne une application de Y dans X. Les hypothèses faites concernent principalement l'existence des dérivées au sens de Fréchet de $f(x)$ jusqu'à un certain ordre et la vérification par $\lambda(x)$ d'une condition de Lipschitz. Les propriétés les plus précises sont obtenues quand on suppose en plus l'existence de l'inverse de $\lambda(x)$ dans un certain domaine.

L'existence des dérivées de $f(x)$ au sens de Fréchet jusqu'à l'ordre $p$ entraîne, généralisant une méthode due à Kantorovitch, un développement de la forme

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \ldots + \frac{1}{(p-1)!} f^{(p-1)}(x_0)(x - x_0)^{p-1} + R_p(f, x_0, x),$$

avec

$$\| R_p(f, x_0, x) \| \leqq \frac{1}{p!} k \| x - x_0 \|^p,$$

où $k$ désigne un majorant de $\| f^{(p)}(x) \|$.

D'autre part, si $\lambda(x)$ satisfait à une condition de Lipschitz d'ordre $p$ dans un certain domaine $\Delta$ et si $\lambda^{-1}(x)$ existe comme opérateur borné dans $\Delta$, $\lambda^{-1}(x)$ satisfait également à une condition de Lipschitz du même ordre.

Construction des itérations. — Définissant l'ordre des itérations comme dans le cas scalaire [11], on montre que cette définition est équivalente à

$$\| x_{n+1} - x_n \| \leq k \| x_n - x_{n-1} \|^p.$$

Les propriétés que j'ai obtenues permettent de construire des itérations du premier et du second ordre et je retrouve entre autres l'itération d'Altman et tout au moins dans un cas particulier l'itération de Kantorovitch. En partant d'une itération du second ordre au moins, le procédé (P) permet, moyennant certaines hypothèses, de construire des itérations d'ordre 3, 4....

Je démontre successivement les théorèmes suivants :

Théorème 1. — *Supposons réalisées les conditions suivantes :*

*a.* $f(x)$ *admet une dérivée première et une dérivée seconde au sens de Fréchet dans la sphère* $S(x_0, r)$,

$$r = \frac{\eta_0}{1-t} \qquad (0 < t < 1),$$

$$\eta_0 = B\|f(x_0)\|, \qquad B = \|\lambda\|,$$

$$\|f''(x)\| < K\ \forall x \in S(x_0, r);$$

*b.* $\alpha_0 + [BK\eta_0/(1-t)] < t$, *avec* $\alpha_0 = \| I + \lambda f'(x_0) \|$;

*c. L'application* $\lambda$ *admet une inverse.*

*Alors la suite* $\{ x_n \}$ *définie par*

$$x_1 = \Phi(x_0),$$

$$x_n = \Phi(x_{n-1}) = x_{n-1} + \lambda f(x_{n-1})$$

*converge vers une racine* $x^*$ *de l'équation* $f(x) = 0$.

Théorème 2. — *Moyennant les conditions du théorème* 1, *il existe une solution et une seule dans la sphère* $S'(x_0, r')$, *avec* $r' \leq r(1-t) = \eta_0$.

Théorème 3. — *Si les conditions suivantes sont réalisées :*

*a.* $f(x)$ *admet des dérivées au sens de Fréchet des deux premiers ordres dans une sphère* $S(x_0, r)$, *avec* $\|f'(x)\| < A$ *et* $\|f''(x)\| < K$ *quel que soit* $x$ *dans* $S(x_0, r)$;

*b.* $\lambda(x)$ *satisfait à une condition de Lipschitz d'ordre* 1 *dans* $S(x_0, r)$

$$\|\lambda(x) - \lambda(x')\| \leq L \|x - x'\|, \quad \forall x, x' \in S(x_0, r)$$

*et* $\lambda^{-1}(x)$ *existe pour tout* $x \in S(x_0, r)$. *On pose*

$$\|\lambda^{-1}(x)\| \leq h \quad \textit{et} \quad \|\lambda(x)\| \leq H;$$

*c.* $\|I + \lambda(x_0) f'(x_0)\| \leq \alpha_0 < 1$;

*d.* $\alpha_0 + C[\eta_0/(1-t)] < t < 1$, *avec*

$$\eta_0 = \|\lambda(x_0) f(x_0)\|,$$

$$C = \max\left[HK + LA, \frac{HK}{2} + LA + Lh\right].$$

*Alors la suite* $\{x_n\}$ *définie par*

$$x_n = \Phi(x_{n-1}) = x_{n-1} + \lambda(x_{n-1}) f(x_{n-1})$$

*tend vers une limite* $x^*$ *racine de l'équation* $f(x) = 0$.

Théorème 4. — *Si les conditions du théorème* 3 *sont satisfaites et si l'on a, en plus,*

$$\|I + \lambda(x^*) f'(x^*)\| = 0,$$

*l'itération* $\Phi(x)$ *est du second ordre.*

Théorème 5 (Généralisation). — *Si les conditions du théorème* 3 *sont remplies et si, en plus, sont réalisées les conditions suivantes :*

*a.* $f(x)$ *admet des dérivées au sens de Fréchet jusqu'à l'ordre p dans* $S(x_0, r)$ *et* $\|f^{(p)}(x)\| < B$;

*b.* $\lambda(x)$ *satisfait à une condition de Lipschitz d'ordre* $(p-1)$ *dans* $S(x_0, r)$;

*c.* $I + \lambda(x^*) f'(x^*) = 0$, $f''(x^*) = \ldots = f^{(p-1)}(x^*) = 0$.

*Alors l'itération* $\Phi(x)$ *est d'ordre p.*

Théorème 6. [Procédé (P)]. — *Soit une itération définie par*

$$\Phi(x) = x + \lambda(x) f(x),$$

*d'ordre p pour une racine* $x^*$ *de l'équation* $f(x) = 0$.

*Supposons réalisées les conditions suivantes :*

*a.* $\lambda(x)$ *satisfait à une condition de Lipschitz d'ordre p au voisinage de x*;

*b.* $I + \lambda(x^*) f'(x^*) = 0$, $f''(x^*) = \ldots = f^{(p-1)}(x^*) = 0$.

*L'itération définie par*

$$\Phi(x) = \Phi(x) + \frac{1}{p}[I + \lambda(x) f'(x)]\lambda(x) f(x)$$

*est d'ordre* $p + 1$ *au moins.*

*En conclusion,* les six théorèmes précédents donnent une méthode théoriquement valable pour construire des itérations d'ordre de plus en

plus élevé, tout au moins dans le cas où l'on a affaire à une racine simple de l'équation $f(x) = 0$. Il ne faut pas se dissimuler cependant que la recherche d'une fonction $\lambda(x)$ satisfaisant à une condition de Lipschitz n'est pas un problème simple dans le cas le plus général.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) KANTOROVITCH, *Usp. Matem. Nauk*, 3, 1948, p. 6.

(2) KANTOROVITCH, *D. A. Nauk S. S. S. R.*, 59, n° 7, 1948.

(3) KANTOROVITCH, *Some further applications of Newton's method for functional equations* (*Vestnik Leningr. Univ. Ser. Math.*, 2, 1957).

(4) ALTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Cl. III, 5, 1957.

(5) ALTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Cl. III, 5, 1957.

(6) ALTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Ser. Sc. Math. Astr. Phys., 6, 1958, p. 1.

(7) ALTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Ser. Math. Astr. Phys., 9, 1961, p. 2.

(8) ALTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Ser. Math. Astr. Phys., 9, 1961, p. 2.

(9) ALTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Ser. Math. Astr. Phys., 9, 1961, p. 4.

(10) ALTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Ser. Math. Astr. Phys., 9, 1961, p. 8.

(11) M. GHINEA, *Méthodes d'itération dans la théorie des équations* (*Thèse*).

(12) J'adopte la terminologie de mon précédent travail (11).

PLANS D'EXPÉRIENCES. — *Critère permettant de minimiser le nombre de classes associées d'un plan en blocs incomplets partiellement équilibrés.* Note (*) de M. **Guy Heuzé**, présentée par M. Henri Villat.

L'analyse de la variance au moyen d'un plan d'expériences en blocs incomplets partiellement équilibrés (en abrégé P.B.I.B.D.) est d'autant plus aisée que le nombre de classes associées est plus faible. Le critère permettant — éventuellement — de minimiser le nombre de classes associées est constitué par le théorème 1, et le théorème 2 donne les nouveaux paramètres du P.B.I.B.D.

*Définition de* $\varphi^{m-1}_{m-1\ m}$. — L'application $\varphi^{m-1}_{m-1\ m}$ associe à une matrice carrée $A = (a_{pq})$ d'ordre $m$ une matrice carrée $A^* = (a^*_{ij})$ d'ordre $m-1$ comme suit :

$$a^*_{ij} = a_{ij} \quad \text{pour} \quad i, j = 1, 2, \ldots, m-2,$$
$$a^*_{i\ m-1} = a_{i\ m-1} + a_{im}, \qquad a^*_{m-1\ i} = a_{m-1\ i} + a_{mi}, \qquad \text{où } i \neq m-1;$$
$$a^*_{m-1\ m-1} = a_{m-1\ m-1} + a_{m-1\ m} + a_{m\ m-1} + a_{mm}.$$

*Définition de* $\varphi^{m-1}_{ij}$ $(i < j \leq m)$. — Si $\pi^m_{kl}$ (où $k \neq l$) désigne l'application qui, dans une matrice carrée d'ordre $m$, échange les lignes d'indices $k$ et $l$, et, de même, échange les colonnes d'indices $k$ et $l$, alors

$$\varphi^{m-1}_{ij} = \pi^{m-1}_{m-1\ m-2} \circ \ldots \circ \pi^{m-1}_{j+2\ j+1} \circ \pi^{m-1}_{j+1\ j} \circ \pi^{m-1}_{m-1\ i} \circ \varphi^{m-1}_{m-1\ m} \circ \pi^{m}_{i\ m-1} \circ \pi^{m}_{jm}.$$

*Définition de* $\varphi^{m-p+1}_{i_1, i_2, \ldots, i_p}$ *(où* $i_1 < i_2 < \ldots < i_p \leq m$*)* :

$$\varphi^{m-p+1}_{i_1, i_2, \ldots, i_p} = \varphi^{m-p+1}_{i_1, i_2} \circ \varphi^{m-p+2}_{i_2, \ldots, i_p}.$$

Comme il est traditionnel, considérons un P.B.I.B.D. à $m$ classes associées de paramètres :
de première espèce,

$$v_i, \quad b, \quad k, \quad r;$$

de deuxième espèce,

$$\lambda_i, \quad n_i, \quad P_i = (p^i_{jl}),$$

avec $i, j, l = 1, 2, \ldots, m$.

Théorème 1. — *Pour que les p classes associées d'indices* $i_1, i_2, \ldots, i_p$ *puissent se confondre en une seule, il faut et il suffit que soient réalisées les deux conditions* :
(1.1) $\lambda_{i_1} = \lambda_{i_2} = \ldots = \lambda_{i_p}$.
(1.2) *les p matrices obtenues en biffant dans* $P_{i_1}, P_{i_2}, \ldots, P_{i_p}$ *les lignes et les colonnes d'indices* $i_1, i_2, \ldots, i_p$ *sont égales.*

Ce théorème est une conséquence du théorème 1′ et de la remarque

$$\sum_{l \in \{i_1, \ldots, i_p\}} p^l_{ij} = n_j - \sum_{l \notin \{i_1, \ldots, i_p\}} p^l_{ij}.$$

Théorème 1′. — *Pour que les p classes associées d'indices* $i_1, \ldots, i_p$ *puissent se confondre en une seule, il faut et il suffit que soient réalisées les*

*conditions* (1.1) *et* (1.2′) *avec* (1.2′) :

$$\varphi^{m-p+1}_{i_1,\ldots,i_p}(P_{i_1}) = \ldots = \varphi^{m-p+1}_{i_1,\ldots,i_p}(P_{i_p}).$$

On obtient ce théorème en recherchant toutes les conditions nécessaires, qu'on montre ensuite être suffisantes car les nouveaux paramètres du P.B.I.B.D. vérifient les relations utilisées dans l'analyse de la variance.

THÉORÈME 2. — *Les nouveaux paramètres de deuxième espèce (car ceux de première espèce sont inchangés) sont :*
*pour* $i < i_1$ *(et plus généralement, avec les adaptations convenables,* $i \neq i_1$*) :*

$$n_i^* = n_i, \qquad \lambda_i^* = \lambda_i;$$

*pour* $i = i_1$ :

$$n_{i_1}^* = n_{i_1} + n_{i_2} + \ldots + n_{i_p}, \qquad \lambda_{i_1}^* = \lambda_{i_1} = \ldots = \lambda_{i_p}$$

*et pour tout* $i$ :

$$P_i^* = \varphi^{m-p+1}_{i_1,i_2,\ldots,i_p}(P_i)$$

(*) Séance du 27 janvier 1964.

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur la structure du choc lent dans un schéma à deux fluides non dissipatif.* Note (*) de M. **Roger Peyret**, présentée par M. Henri Villat.

On étudie la structure du choc lent dans le cas d'un schéma à deux fluides sans dissipation. Il est possible d'avoir, lorsque l'écoulement est supersonique avant le choc, une solution discontinue (sous-choc) périodique autour de l'état amont, puis autour de l'état aval, la position du sous-choc restant arbitraire.

1. Le fluide moyen dont on étudie l'écoulement est un mélange d'ions et d'électrons de masses $m_1$ et $m_2$ et de charges $\pm e$. Cet écoulement est stationnaire et toutes les quantités ne dépendent que de la variable $x$. L'onde de choc est normale à l'axe O$x$. La vitesse du fluide moyen a pour composantes : $u$ sur O$x$, $V_2$ et $V_3$ dans le plan tangent au choc; ces $V_i$ sont liées aux composantes $B_i$ de l'induction magnétique $\vec{B}$ par les relations

$$\mu m V_i = B_0 B_i,$$

où $B_0$ est la composante normale (constante) de $\vec{B}$, $m$ le flux massique normal ($m = \rho u$) et $\mu$ la perméabilité magnétique; $\rho$ est la masse volumique, $p$ la pression, $h$ l'enthalpie spécifique et M est défini comme le rapport de $u$ à la célérité du son $c$. De la même façon qu'en (¹), on écrit séparément les équations du mouvement pour le fluide d'ions et le fluide d'électrons qu'on combine ensuite pour avoir les équations de l'écoulement du fluide moyen. On suppose que les effets dissipatifs, lorsqu'on en tiendra compte, sont dus au fait que chaque fluide exerce sur l'autre une force proportionnelle à la vitesse relative, ce qui introduit l'inverse de la conductivité électrique $\sigma$. A ces équations on ajoute les équations de Maxwell et la loi d'état du fluide moyen qui satisfait aux conditions de H. Weyl. Dans ces conditions, on possède pour déterminer les inconnues $u$, $p$, $B_2$, $B_3$ deux équations différentielles du second ordre et deux intégrales premières. Soit, en introduisant les nouvelles inconnues $\zeta_1$ et $\zeta_2$, définies par les relations $u\, dB_i = \zeta_i\, dx$, six inconnues pour quatre équations différentielles du premier ordre et deux intégrales premières. Dans ces équations apparaissent, en plus de $\sigma$, deux coefficients

$$\beta = m_1 m_2 (\mu m e^2)^{-1}$$

caractéristiques de l'effet des deux fluides et

$$\alpha = (m_1 - m_2)(\mu e)^{-1}$$

apparaissant dans les termes de l'effet Hall. Si l'on fait $\beta = 0$, on retrouve les équations de la magnétodynamique des fluides avec effet Hall.

L'étude de la structure de l'onde de choc, dans toute sa généralité, est très compliquée; nous ferons donc, en première approximation, l'hypothèse suivante : les termes provenant de l'effet Hall sont négligeables devant les termes caractéristiques de l'effet Joule et de l'effet des deux fluides. La réalité physique de cette simplification est peut-être discutable, dans ce cas nous la considérerons comme une hypothèse mathématique permettant, dans une première étape, d'obtenir des renseignements sur la structure du choc pour $\beta$, $\sigma^{-1}$ petits et $\varkappa$ encore plus petit.

2. Cela étant, le système de coordonnées peut être choisi de telle façon que l'une des composantes tangentielles de $\vec{B}$ soit identiquement nulle; d'où une diminution du nombre d'inconnues qui sont alors déterminées par

$$p + mu + \frac{B^2}{2\mu} - P = 0, \tag{1}$$

$$m\left(h + \frac{u^2}{2}\right) + \frac{B_0^2}{2\mu^2 m} B^2 - \frac{EB}{\mu} + \frac{\beta\zeta^2}{2\mu} - mC = 0, \tag{2}$$

$$u\frac{dB}{dx} = \zeta, \tag{3}$$

$$\beta\mu\frac{d\zeta}{dx} = E + \left(u - \frac{B_0^2}{\mu m}\right)B - (\sigma\mu)^{-1}\frac{\zeta}{u}, \tag{4}$$

P, C, E sont des constantes d'intégration, B est l'unique composante tangentielle de $\vec{B}$. Ce système est presque identique à celui étudié en [(2), (3)], à ceci près que $B_0$, la composante normale de $\vec{B}$, n'est pas nulle. Ce qui entraîne l'existence des trois vitesses de perturbations habituelles, de quatre points singuliers $S_1$, $S_2$, $S_3$, $S_4$ pour le système différentiel, donc la possibilité d'existence du choc lent.

Les équations (1), (2) et la loi d'état permettent l'élimination des grandeurs thermodynamiques; il reste donc pour déterminer les trois inconnues $u$, B, $\zeta$, un système de deux équations différentielles à intégrer sur la surface $(\Sigma)$ définie par (1) et (2). Les conditions $u > 0$, $p > 0$ définissent sur $(\Sigma)$ un domaine $(\mathcal{D})$ limité par les courbes $(\mathcal{L})$ et $(\mathcal{M})$; et le domaine $(\mathcal{D})$ qui coupe le plan $(u, B)$ suivant la courbe $(\mathcal{C})$, se projette sur ce même plan suivant deux feuillets confondus ($\zeta < 0$ et $\zeta > 0$); la courbe $(\Gamma)$ partage ce plan en une région supersonique et une région subsonique (*fig.* 1). Sur le plan $(B, \zeta)$, $(\mathcal{D})$ se projette suivant deux feuillets ($M < 1$ et $M > 1$) se raccordant le long de $(\Gamma)$ (*fig.* 2). L'étude de $(\Sigma)$ et $(\mathcal{D})$, ici résumée, a été faite en (2) et (3).

L'étude de la variation sur $(\mathcal{C})$ de l'entropie $s$ montre qu'elle ne peut être stationnaire qu'aux points $S_1$, $S_2$, $S_3$, $S_4$, J et L; les points $S_i$ étant classés par ordre d'entropie croissante.

3. On se limite maintenant au cas $(\sigma\mu)^{-1} = 0$. Dans ce cas, la variation de l'entropie le long d'un arc de courbe intégrale est donnée par

$$\mu m \mathrm{T}\, ds = \{\mathrm{E} + [u - \mathrm{B}_0^2 (\mu m)^{-1}]\mathrm{B}\}\, d\mathrm{B} - \beta\zeta\, d\zeta = 0.$$

L'entropie est donc constante le long d'un arc de courbe intégrale, résultat cité en (2) et (4).

La solution reliant $\mathrm{S}_1$ et $\mathrm{S}_2$ définit la structure du choc rapide. Cette structure a été étudiée en [(5), (4) et (3)]; l'introduction de $\mathrm{B}_0$ ne modifie en rien les résultats déjà obtenus. Indiquons que, dans le cas où le point $\mathrm{S}_2$ appartient au feuillet supersonique et si $s(\mathrm{S}_1) < s(\mathrm{J})$, il existe une structure avec sous-choc; ce résultat non encore publié et dû à P. Germain est exposé en (3).

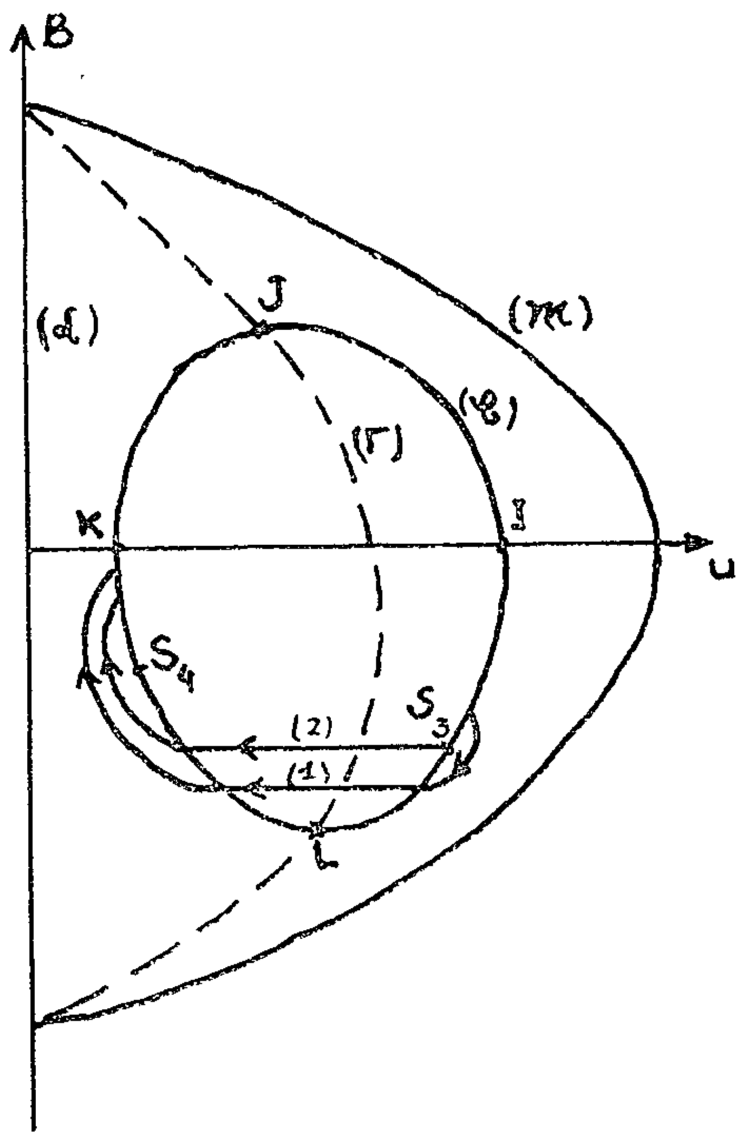



Fig. 1.

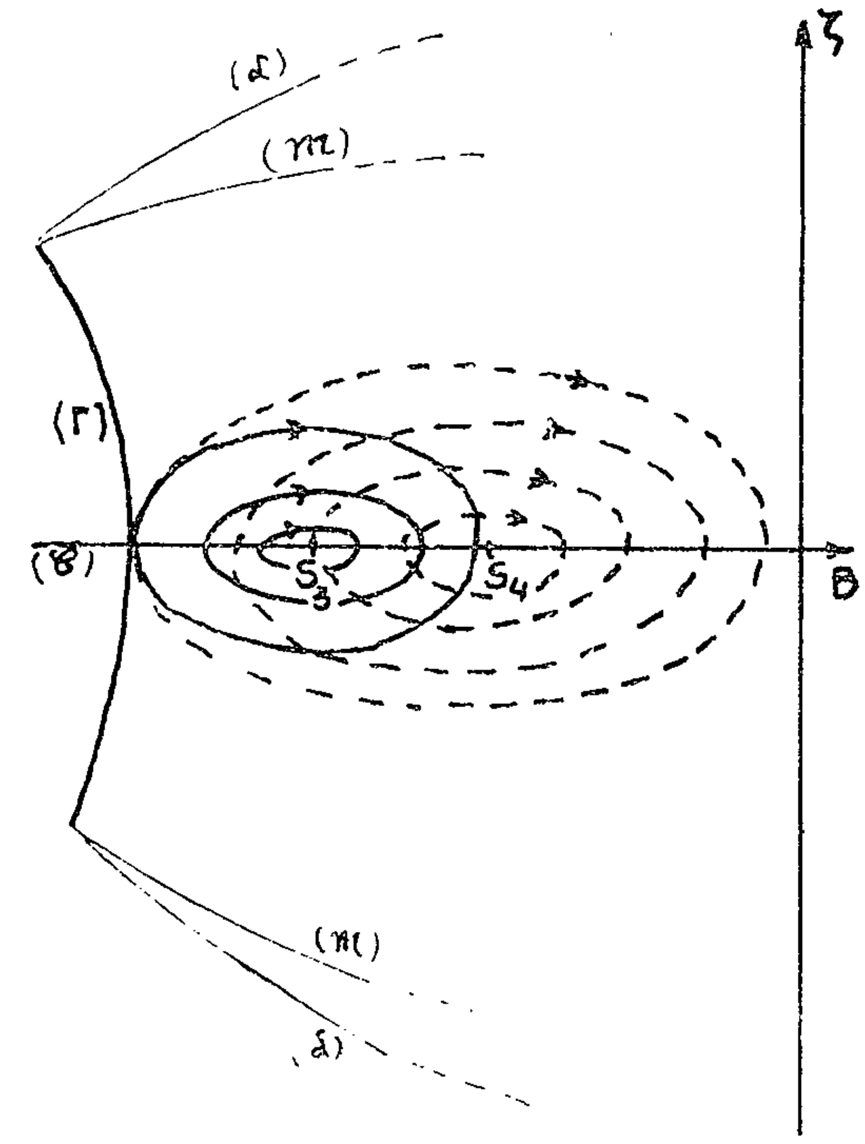



Fig. 2.

La solution reliant $\mathrm{S}_3$ et $\mathrm{S}_4$, si elle existe, définit la structure du choc lent. L'étude des points singuliers montre que le point $\mathrm{S}_4$ (qui appartient toujours au feuillet subsonique) est un centre.

*a*. Si $\mathrm{M}_3 < 1$, le point singulier $\mathrm{S}_3$ est un col. Les seuls écoulements possibles sont : ou bien un écoulement du type onde solitaire asymptote à l'infini à l'état en $\mathrm{S}_3$, ou bien un écoulement périodique autour de l'état en $\mathrm{S}_4$; mais dans l'un ou l'autre cas, l'état amont et l'état aval ne sont pas distincts.

*b*. Si $\mathrm{M}_3 > 1$, le point singulier $\mathrm{S}_3$ est alors un centre. Les projections des courbes isentropiques dans le plan $(\mathrm{B}, \zeta)$ sont représentées sur la figure 2 : les isentropiques centrées sur $\mathrm{S}_3$ appartiennent au feuillet super-

sonique, celles centrées sur $S_4$ appartiennent au feuillet subsonique. On ne peut passer du feuillet supersonique au feuillet subsonique que par un sous-choc, ou encore, exceptionnellement, le long d'une courbe intégrale qui serait tangente à ($\Gamma$), mais cette seconde possibilité doit être rejetée ici, l'inégalité de l'entropie n'étant pas vérifiée. Restent donc les écoulements avec sous-choc :

1° L'image de l'écoulement se fait d'abord le long d'une isentropique centrée sur $S_3$, puis un sous-choc, dans lequel B et $\zeta$ restent constants (choc de dynamique des gaz), fait passer du feuillet supersonique au feuillet subsonique, on tombe alors sur une isentropique centrée sur $S_4$ et l'image de l'écoulement se fait alors le long de cette isentropique. On obtient donc un écoulement périodique autour de l'état en $S_3$, puis autour de l'état en $S_4$, la transition se faisant suivant un sous-choc.

L'écoulement ainsi obtenu ne peut être unique puisqu'il dépend essentiellement des isentropiques choisies, aussi bien en $S_3$ qu'en $S_4$, et l'on voit que les amplitudes des écoulements autour de $S_3$ et $S_4$ varient en sens contraires.

2° Un cas limite de l'écoulement précédent est celui où le sous-choc qui fait passer d'un feuillet à l'autre est situé en $S_3$. On passe ainsi, par un choc de dynamique des gaz, du point $S_3$ au point $S'_3$ sur l'isentropique du feuillet subsonique qui passe justement par la projection $S'_3$ de $S_3$ dans ce feuillet. L'écoulement est ensuite périodique autour de l'état en $S_4$. Ce type d'écoulement, avec sous-choc en $S_3$ est unique.

4. Cette ambiguïté sur le type d'écoulement possible disparaît si l'on introduit, comme on le fera dans une publication prochaine, la dissipation par effet Joule.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) P. GERMAIN, *Cahiers de Physique*, 16, 1962, p. 242-260.
(2) P. GERMAIN et SOUBBARAMAYER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1856.
(3) P. GERMAIN, *Cours d'Aérodynamique supérieure*, Paris, 1963.
(4) SOUBBARAMAYER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2135.
(5) C. S. MORAWETZ, Rapport NYO 8677, 1959.

*(Institut H. Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)*

SERVOMÉCANISMES. — *Optimisation d'un pont de Schering réel.* Note (*) de MM. **Huu-Can Nguyen** et **Romane Mezencev**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente (1) les auteurs ont exposé une étude géométrique du déséquilibre d'un pont de Schering théorique et montré qu'il est possible d'arriver à l'équilibre d'une manière plus rapide que la méthode usuelle en adjoignant au pont un dispositif complémentaire.

Les auteurs se proposent d'étendre ces résultats au cas d'un pont de Schering réel.

Le schéma théorique d'un pont de Schering est représenté par la figure 1. En réalité, on doit y ajouter, d'une part la résistance série $R_N$ représentant la fuite du condensateur variable $C_N$ et, d'autre part, les capacités $C'_A$ et $C_B$ provenant des capacités résiduelles et additionnelles et telles que $R_A C'_A \omega = R_B C_B \omega = D_0$ (*fig.* 2). L'expression de la transmittance est, dans ce cas,

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{U}}{\mathbf{E}} = \alpha + j\beta = \frac{R_B(1+jD_0)+jx}{(R_A+R_B)(1+jD_0)+jx} - \frac{(1+jD_x)y}{C_x(1+jD_N)+(1+jD_x)y}$$

en posant

$$R_A R_B C_A \omega = x \geqq 0, \qquad R_x C_x \omega = D_x > 0, \qquad C_N = y \geqq 0, \qquad R_N C_N \omega = D_N > 0.$$

L'équilibre se traduit par la relation $\mathbf{T} = 0$. On peut encore tracer dans le plan $\alpha$, $\beta$ deux réseaux de courbes $y =$ Cte et $x =$ Cte.

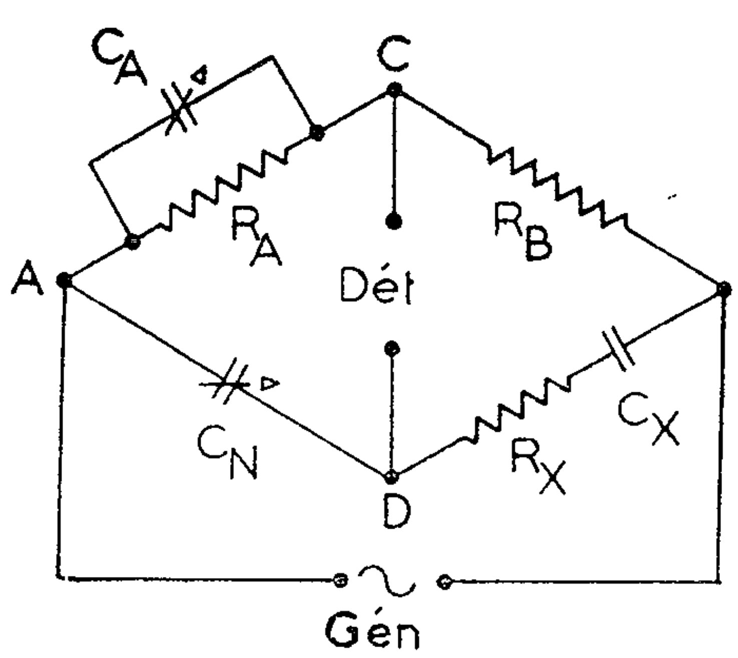



Fig. 1.

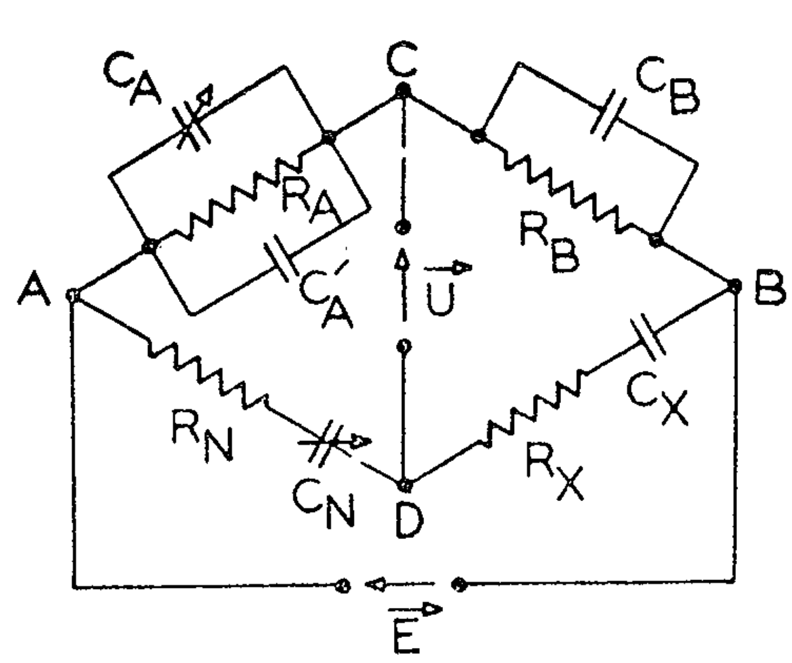



Fig. 2.

1. *Réseaux de courbes* $y =$ Cte *et* $x =$ Cte. — *a.* $x$ étant la variable, pour une valeur de $y =$ Cte, $\mathbf{T}$ se met sous la forme

$$\mathbf{T} = \frac{-R_A(1+jD_0)}{(R_A+R_B)(1+jD_0)+jx} + (1-\mathbf{A}_y),$$

avec

$$\mathbf{A}_y = \frac{(1+jD_x)y}{C_x(1+jD_N)+(1+jD_x)y},$$

$\mathbf{A}_y$ étant une constante complexe. Le lieu $\varphi_x$ de l'image N de **T** est, pour cette valeur fixe de $y$, un arc de cercle de rayon $R_x$ et limité par une corde horizontale de longueur $l_x$ (*fig.* 3)

$$R_x = \frac{R_A(1 + D_0^2)^{\frac{1}{2}}}{2(R_A + R_B)}, \qquad l_x = \frac{R_A}{2(R_A + R_B)}.$$

En modifiant $y$ on obtient une famille d'arcs de cercle $\varphi_x$ dont les centres $O\varphi_x$ ont pour lieu un arc de cercle $\Gamma_x$ de rayon $R_y$, limité par

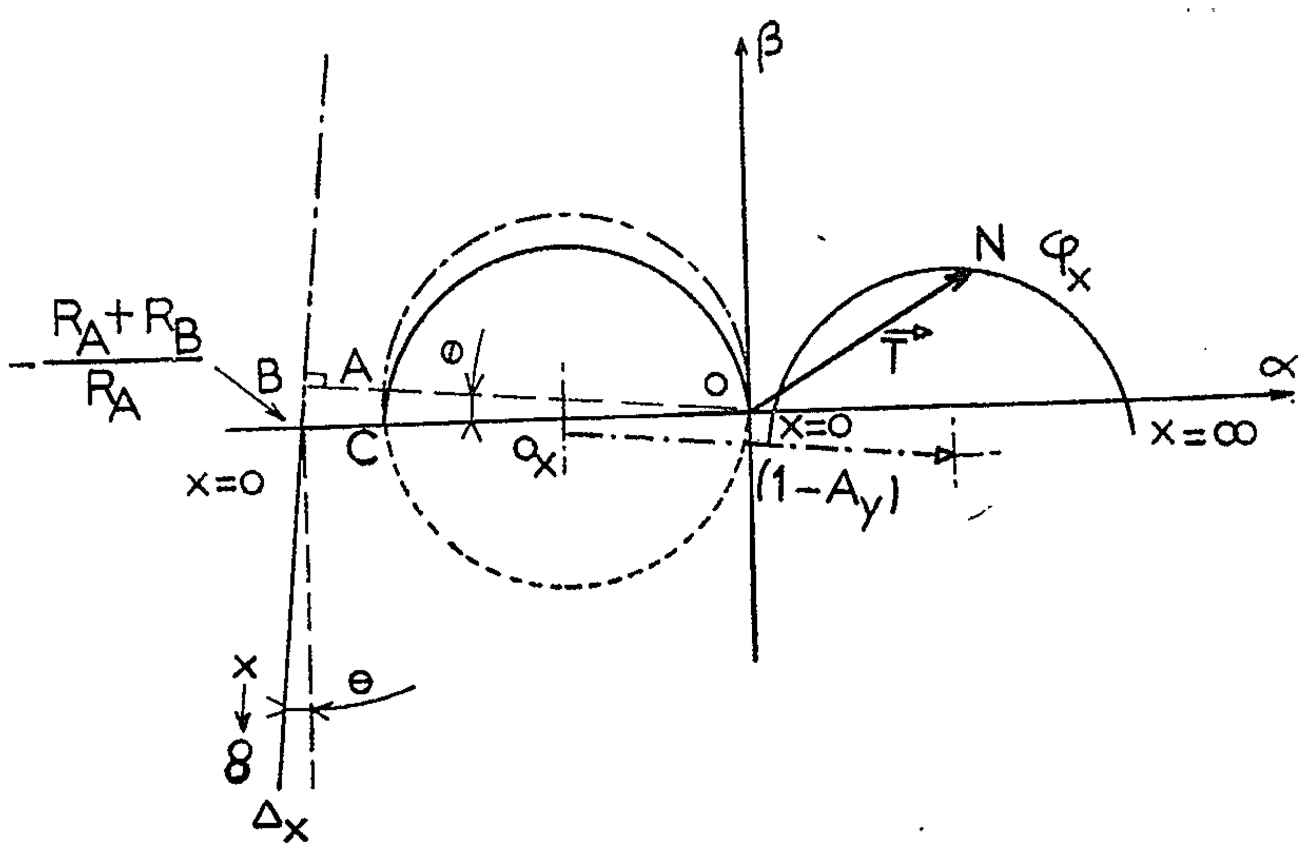



Fig. 3.

une corde horizontale de longueur $l_y$ et centré en $O_1$ ($\alpha_1$, $\beta_1$)

$$R_y = \frac{[(1 + D_x^2 D_N^2 + D_x^2 + D_N^2)]^{\frac{1}{2}}}{2(D_x - D_N)}, \qquad l_y = 1;$$

$$\alpha_1 = \frac{R_B}{2(R_A + R_B)}, \qquad \beta_1 = \frac{1}{2}\left[\frac{1 + D_x D_N}{D_x - D_N} - \frac{R_A D_0}{R_A + R_B}\right].$$

*b*. $y$ étant maintenant la variable, $x$ garde une valeur constante et **T** s'écrit

$$\mathbf{T} = \frac{C_x(1 + jD_N)}{C_x(1 + jD_N) + (1 + jD_x)y}\,\mathbf{A}_x - 1),$$

avec

$$\mathbf{A}_x = \frac{R_B(1 + jD_0) + jx}{(R_A + B_B)(1 + jD_0) + jx}.$$

Le lieu $\varphi_y$ de l'image N de **T** est un arc superposable à $\Gamma_x$ et lorsque $x$ varie, le lieu $\Gamma_y$ des centres $O\varphi_y$ est un arc de cercle superposable à $\varphi_x$ et centré également en $O_1$ comme $\Gamma_x$ (*fig.* 4).

Les propriétés intéressantes déjà citées dans la Note précédente [1] demeurent valables.

2. *Solution d'équilibrage rapide.* — Si $C_x$ et $D_x$ sont mesurables par le pont, il existe toujours un arc $\varphi_{x0}$ qui passe par l'origine. On peut donc arriver rapidement à l'origine en faisant varier $y$, c'est-à-dire $C_N$ jusqu'à ce que l'image N de **T** se trouve sur $\varphi_{x0}$. Dès lors une deuxième manœuvre amènera **T** à zéro le long de cet arc, par variation de $x$, c'est-à-dire de $C_A$.

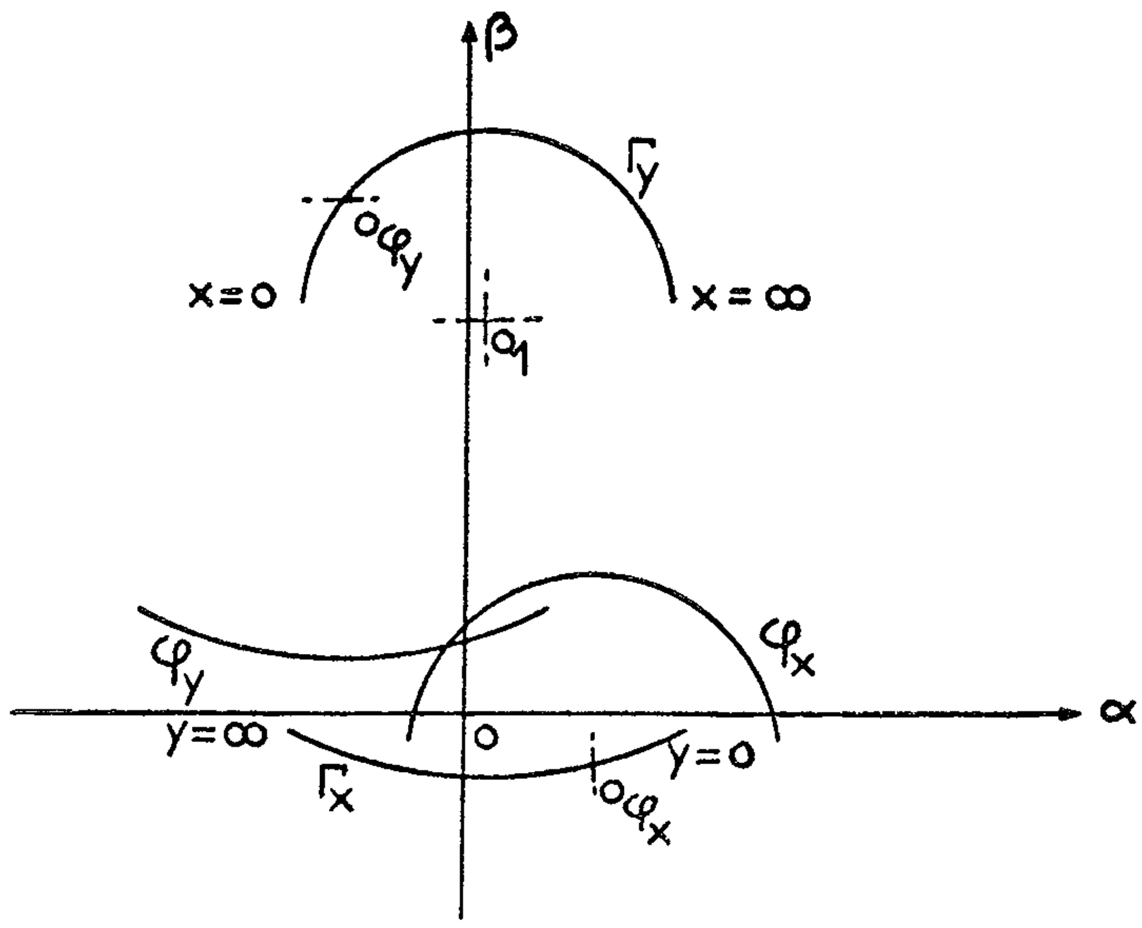



Fig. 4.

Nous utilisons le point de départ particulier $x = 0$ correspondant au choix initial $C_A = 0$, pour lequel le réglage de $C_N$ déplace le point N sur l'arc $\varphi_{y0}$. Si nous arrètons cette première opération lorsque N atteint un point quelconque $N_1$, l'opération suivante (réglage de $C_A$) fera repartir N sur l'arc $\varphi_{x1}$ de centre $N'_1$ partant de $N_1$ (*fig.* 5)

$$|\overrightarrow{N_1 N'_1}| = \left| \frac{R_A}{2(R_A + R_B)} (1 - j D_0) \right| = |\vec{R}_x|.$$

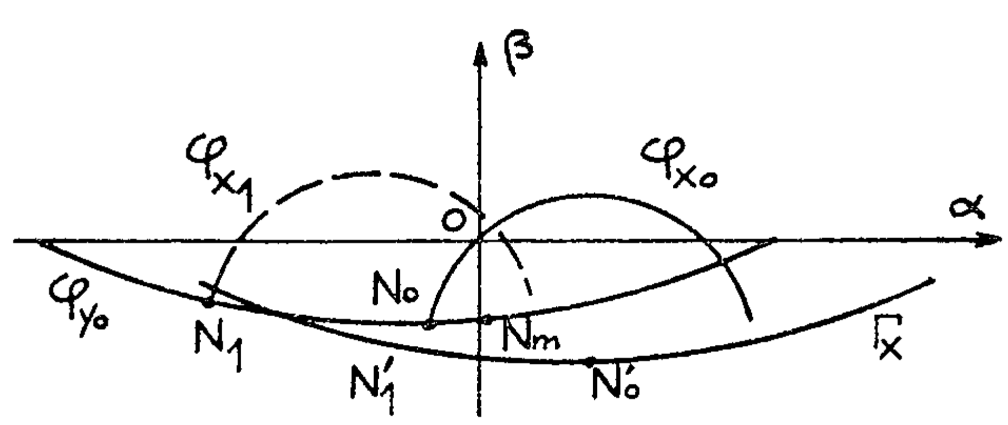



Fig. 5.

La famille $\varphi_x$ possède un arc $\varphi_{x0}$ centré en $N'_0$ et passant par l'origine. On peut donc arriver très rapidement à l'origine en arrêtant la première opération au moment où $N_1$ est placé en $N_0$ sur $\varphi_{x0}$ au lieu de l'arrêter classiquement lorsque **T** est minimal (point $N_m$). Dès lors, la deuxième

opération amènera N à l'origine le long de $\varphi_{x0}$. Il nous faut donc comparer les modules des vecteurs $\overrightarrow{N'N}$ et $\overrightarrow{N'O}$ ; opération qui se traduit par l'annulation de la fonction $\varepsilon$ de $C_N$ pouvant être considérée comme la fonction de commutation du dispositif

$$\varepsilon = |\overrightarrow{ON} + \overrightarrow{NN'}| - |\overrightarrow{NN'}| = |\vec{T} + \vec{R}_x| - |\vec{R}_x|.$$

Le schéma bloc du circuit élaborant $\varepsilon$ peut donc être celui de la figure 6.

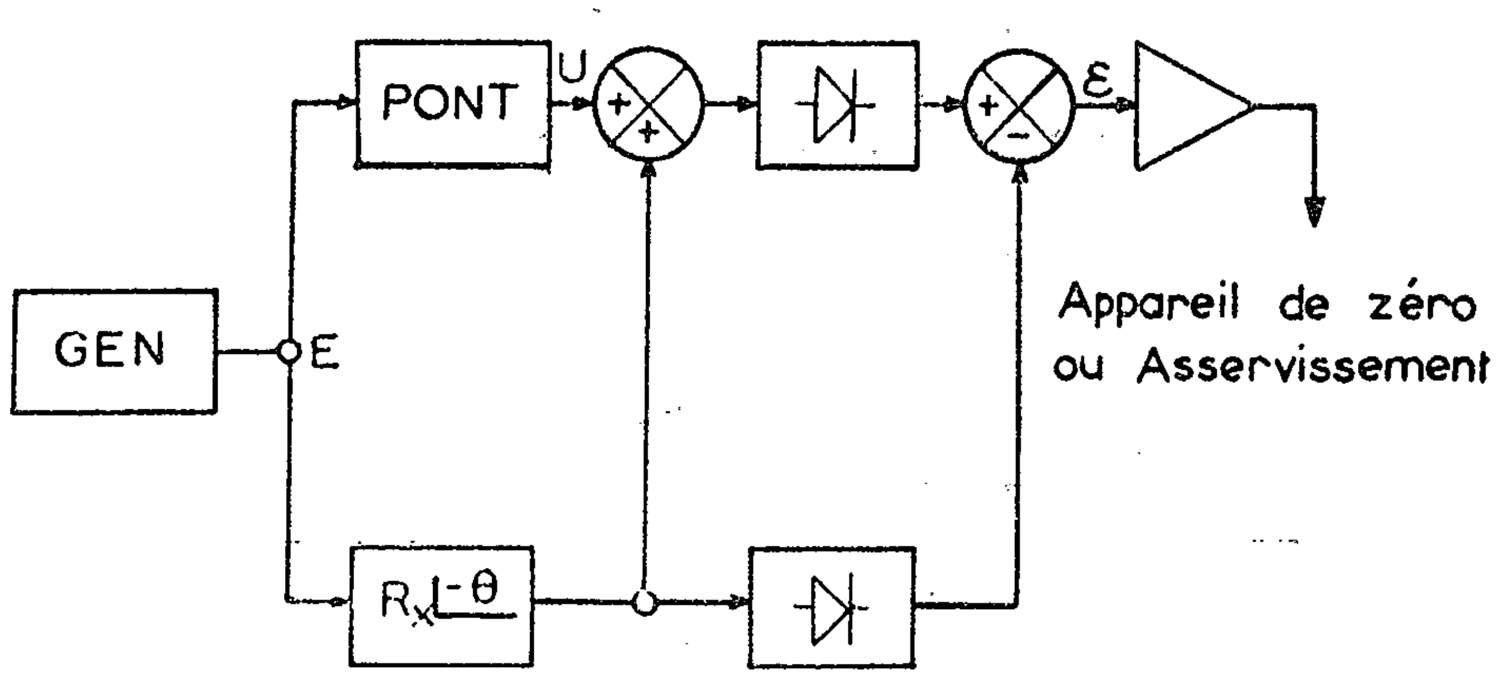



Fig. 6.

Pendant la première manœuvre ($C_A = 0$, $C_N$ varie), suivant que N' est à droite ou à gauche de $N'_0$ à l'instant initial, $\varepsilon$ est positive ou négative, mais garde son signe pour s'annuler quand N' atteint $N'_0$ ($C_N = C$). Pendant la deuxième manœuvre ($C_N = C$, $C_A$ varie), $\varepsilon$ initialement nulle prend obligatoirement le signe négatif, passe par un minimum, puis s'annule de nouveau lorsque N atteint l'origine. A ce moment l'équilibre est établi et l'on obtient les indications $C_N = C$ et $D_A = D$. Tout comme dans l'équilibrage usuel, du fait de l'existence de $C'_A$, $C_B$ et $D_N$, on doit faire certaines corrections sur les lectures C et D pour avoir les valeurs exactes de $C_x$ et $D_x$.

Le dispositif proposé se substitue donc complètement au détecteur de zéro du pont. Il pourra, en outre, attaquer directement une chaîne d'asservissement à séquences rendant l'opération automatique avec possibilité d'enregistrements échantillonnés.

(*) Séance du 2 mars 1964.
(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3585.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et de Servomécanismes, Faculté des Sciences de Nantes, E. N. S. M.,* 3, *rue du Maréchal-Joffre, Nantes.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Définition algébrique de l'opérateur de diffusion.* Note (*) de M. **Joseph Weier**, présentée par M. Henri Villat.

Récemment (1), Mme A. Visconti et M. J. Carmona ont résumé leurs nouveaux résultats sur la structure axiomatique de l'opérateur S. Déjà (2), M. H. P. Stapp avait donné une axiomatisation de cet opérateur. En (3), M. M. Dresden a aussi discuté le système de Stapp. En comparant ces travaux avec la longue chaîne de travaux qui traitent de l'opérateur de diffusion avec des méthodes usuelles, on pourra apercevoir une tendance de la méthode analytique à la méthode axiomatique. Un stade naturel dans cette évolution semble avoir été dépassé; c'est la possibilité de donner une définition algébrique de l'opérateur S sans faire appel à des axiomes abstraits ou à des postulats provenant de l'expérience.

Soit $H = H_0 + H_1$, somme d'une part libre $H_0$ et d'une part d'interaction $H_1$, l'opérateur hamiltonien d'un champ quantifié. Les solutions $P(t)$ de l'équation différentielle $\partial_t P = i[H, P]$ forment une algèbre $\Pi$ : avec A et B, également A + B et AB sont des solutions de l'équation différentielle.

A tout $P \in \Pi$ nous associons, comme usuellement [*voir*, par exemple (4)], un opérateur d'entrée $P_-$ et un opérateur final $P_+$ en vertu de

$$P_{+} = (V_{+})\,P\,(V_{-})^{-1}, \qquad P_{-} = (V_{-})\,P\,(V_{-})^{-1},$$
$$V_{\mp}(t) = e^{iHt}\,U(0, \mp n)\,e^{-iHt},$$

où $U(t, t_0)$ représente l'usuel opérateur de transition, c'est-à-dire la solution de l'équation différentielle

$$i\partial_t U(t, t_0) = (e^{iH_0 t} H_1 e^{-iH_0 t})\,U(t, t_0),$$

avec $U(t, t) = 1$ pour tout $t$, l'opérateur $H_1$ étant remplacé dans « l'image d'interaction » par l'opérateur $e^{iH_0 t} H_1 e^{-iH_0 t}$. C'est un résultat bien connu, que

$$\lim_{t \to -\infty} \lim_{n \to \infty} V_{+}(t) = 1, \qquad \lim_{t \to +\infty} \lim_{n \to \infty} V_{-}(t) = 1.$$

Ce résultat sous d'autres formes est souvent appelé « condition asymptotique » .

Tout élément Q de $\Pi$ permet une représentation de la forme $Q = P_-$. Alors

$$\alpha_n(Q) = \alpha_n(P_-) = P_+$$

détermine un automorphisme $\alpha_n$ de $\Pi$. On peut démontrer que *cet automorphisme est automorphisme intérieur.* Il existe donc un élément $S_n$ en $\Pi$ tel que

$$P_{+} = (S_n)^{-1}\,P_{-}\,(S_n)$$

pour tous les éléments P de Π. Alors l'opérateur de diffusion, presque toujours dénoté par S, est précisément

$$S = \lim_{n \to \infty} S_n.$$

En s'appuyant sur les résultats du groupe LSZ, on peut ajouter qu'il ne s'agit que d'une convergence faible.

Soit maintenant $\pi$ l'algèbre des opérateurs

$$p(t, x^1, x^2, x^3) = p(x), \qquad \text{avec} \quad \partial_t p = i[H, p].$$

Les opérateurs $p_-$ et $p_+$ associés à $p$ seront définis comme $P_-$ et $P_+$. Alors

$$A_n(p_-) = p_+$$

définit de nouveau un automorphisme $A_n$. Comme dans le cas d'une seule variable, on prouve que $A_n$ *est automorphisme intérieur*. C'est-à-dire qu'il existe un élément $\sigma_n$ en $\pi$, tel que

$$p_+ = (\sigma_n)^{-1} p_-(\sigma_n)$$

pour tout $p \in \pi$. *Alors*

$$\sigma = \lim_{n \to \infty} \sigma_n$$

*est l'opérateur de diffusion appartenant à l'algèbre* $\pi$. La représentation usitée de $p_-$ est

$$\lim_{n \to \infty} p_-(x) = p(x) - \int \Delta^*(x - x') j(x') d^4 x',$$

$$j(x) = (\Box + m^2) p(x),$$

où $\Delta^*$ est une $\delta$-fonction modifiée.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) *Nuovo Cimento*, 29, 1963, p. 742-759.

(2) *Rev. Mod. Phys.*, 34, 1962, p. 390-394.

(3) *Second Bergen Intern. School of Physics, Lecture Notes*, W. A. Benjamin, New York, 1963, p. 185-203.

(4) D. Kastler, *Électrodynamique quantique*, Dunod, Paris, 1961.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Dynamique et rayonnement électromagnétique d'un fluide chargé et cohérent.* Note (*) de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie classique du rayonnement et du mouvement de l'électron accéléré (applicable d'ailleurs à toute particule chargée), telle qu'elle nous a été léguée par Lorentz [1] et Abraham [2], soulève deux difficultés majeures qu'on a jusqu'ici éludées, mais non pas résolues, par des moyens inhabituels en Physique. C'est en premier lieu la présence, dans les équations du mouvement, d'une dérivée troisième qui appelle une troisième condition initiale; dans l'ignorance de la signification de cette dernière, on résout pragmatiquement le problème en convenant de choisir, parmi la triple infinité de solutions possibles, la double infinité qui correspond à un mouvement freiné, et de rejeter les autres (qui sont accélérées jusqu'à la vitesse de la lumière); mais il est clair que cette convention introduit la finalité dans la détermination du mouvement. La deuxième conséquence de l'équation de Lorentz-Abraham est l'impossibilité pour un électron, en raison de sa perte continue d'énergie par rayonnement, de graviter autour d'un noyau sans finir par s'y agréger; l'hypothèse de Bohr a permis de rejeter cette difficulté hors du champ de la Physique, mais à la condition d'arrêter l'Électromagnétisme au seuil de la théorie du rayonnement de l'électron accéléré, sans qu'on puisse comprendre pourquoi.

Pour essayer de répondre à ces deux questions il est nécessaire d'analyser la démonstration de l'équation de Lorentz-Abraham. Je ne parle pas de celle qui repose sur l'exploitation du bilan d'énergie, mais de celle qui découle naturellement de l'Électromagnétisme et qui calcule les forces électromagnétiques internes de l'électron à partir des expressions des potentiels retardés. On remarque alors que (mis à part certaines hypothèses de détail tout à fait plausibles) *le calcul de la réaction de rayonnement repose essentiellement sur l'hypothèse que l'électron est solide.*

Or le concept de rigidité, tout au moins si l'on s'en tient aux postulats universels de la Physique, est incompatible avec l'existence de forces internes : l'utilisation théorique de la notion de force est inséparable de la mobilité de son point d'application. Si l'on rejette l'image d'un électron solide, le principe de forces internes devient admissible, mais il implique alors inéluctablement, ainsi que l'avait montré Poincaré, l'existence de forces de cohésion qui empêchent l'éclatement du corpuscule. En d'autres termes, *il est impossible de faire, sur une base classique, une théorie du rayonnement et de la dynamique de l'électron sans rejeter le concept de rigidité et sans faire intervenir, à côté des forces électromagnétiques internes, des forces mécaniques et qui soient des forces de cohésion.*

Nous sommes donc amenés à concevoir l'électron comme *un milieu fluide, matériel, électrisé et cohérent* (en écartant l'hypothèse d'un milieu élastique pour des raisons évidentes). C'est reprendre, pour d'autres raisons, l'hypothèse de Madelung ([3]), mais *en lui adjoignant, comme on le verra, deux caractères qui en modifient radicalement le substratum physique et la portée.* Pour mettre ce fluide en équations nous préciserons ainsi nos hypothèses.

*a.* Il remplit tout l'espace, y compris les corps étrangers qui l'influencent (ce qui suppose bien entendu des conditions d'intégrabilité à l'infini pour la densité de masse $\mu$). Cette hypothèse va de soi à partir du moment où l'on rejette le concept de rigidité, qui n'a pas plus de raison d'exister pour le noyau que pour l'électron; au reste on accommode tout aussi bien pénétrabilité et indépendance matérielle quand on fait abstraction du noyau dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Bien entendu, les solutions des équations du mouvement devront conduire à une localisation pratique du fluide.

*b.* Nous supposerons que le rapport $\rho/\mu$, où $\rho$ est la densité de charge, est une constante égale à $e/m$.

*c.* Les forces électriques sont : le champ électromagnétique externe $\vec{\varepsilon}$, $\vec{\eta}$ (induction $\vec{\beta}$, potentiels $\varphi$, $\vec{\alpha}$) et le champ $\vec{E}$, $\vec{H}$ des potentiels retardés internes (en unités coordonnées quelconques)

$$V = \frac{1}{\varepsilon_0}\int \frac{\rho\left(a,\, t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,d\varpi, \qquad \vec{A} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\int \frac{\rho\vec{v}\left(a,\, t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,d\varpi \tag{1}$$

($a$, point potentiant; $x$, potentié; $r^2 = \sum_i (x^i - a^i)^2$; $\vec{E} = -\operatorname{grad} V - (\partial\vec{A}/\partial t)$; $\vec{B} = \vec{H}/\varepsilon_0 c^2 = \operatorname{rot}\vec{A}$). Les forces mécaniques sont, d'une part des tensions régies par un tenseur $T_i^j$, et d'autre part, des forces à distance que nous dirons de cohésion, donc *attractives*, et que nous supposerons *centrales* et dérivant d'une loi de distance $g(r)$; le potentiel correspondant en un point $x$ à l'instant $t$ sera de la forme *non retardée*

$$G(x, t) = \int \mu(a, t)\, g(r)\, d\varpi. \tag{2}$$

Dans une première étape nous resterons à l'approximation non relativiste. L'équation du mouvement fluide est donc l'équation intégro-différentielle

$$\mu\frac{dv^i}{dt} = -\mu\frac{\partial G}{\partial x^i} + \rho\left[\varepsilon_i + (\vec{v}\wedge\vec{\beta})_i + E_i + (\vec{v}\wedge\vec{B})_i\right] + \frac{\partial T_i^j}{\partial x^j} \tag{3}$$

($i, j = 1, 2, 3$, sommation muette sur les indices de hauteurs opposées). Il faut y adjoindre l'équation de continuité

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial \mu}{\partial x^i} v^i + \mu \frac{\partial v^i}{\partial x^i} = 0. \qquad (3\ bis)$$

*d.* Enfin la relation nécessaire entre tensions et densité massique sera choisie comme étant

$$\frac{\partial T_i^j}{\partial x^j} = \mu \frac{\partial H}{\partial x^i}, \qquad H = \frac{1}{2C^2} \frac{\Delta \sqrt{\mu}}{\sqrt{\mu}}. \qquad (4)$$

Nous verrons ultérieurement que ces conditions sont imposées par le raccordement avec l'équation de Schrödinger, qui fixera également la constante C.

Il nous est nécessaire d'établir tout de suite les propriétés énergétiques du mouvement ainsi défini. Pour pouvoir écrire valablement l'équation de l'énergie, nous devrons nous placer dans le cas où le mouvement actuel, quel qu'il soit, a été précédé depuis $t = -\infty$ jusqu'à une date antérieure quelconque par un mouvement permanent (une légère extension est en réalité possible); le mouvement actuel peut alors être, soit la continuation de ce mouvement permanent, soit un mouvement transitoire quelconque ayant pris naissance sous l'effet d'une perturbation introduite par le champ externe $\vec{\varepsilon}$, $\vec{\eta}$. Sous ces conditions et par le procédé habituel on démontre que tous les termes de (3), hormis les termes de champ externe, dérivent d'une énergie, et que si l'on pose

$$(5) \quad \begin{cases} W_h = \int \mu \left( \frac{v^2}{2} + \frac{G}{2} - H \right) d\varpi; \qquad W_r = \frac{1}{8\pi} \int \left( \varepsilon_0 E^2 + \frac{H^2}{\varepsilon_0 c^2} \right) d\varpi, \\ p = \int \rho \vec{\varepsilon} . \vec{v}\, d\varpi = -\frac{1}{4\pi} \int \left( \varepsilon_0 \vec{\varepsilon} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \vec{H} \frac{\partial \vec{\eta}}{\partial t} \right) d\varpi, \end{cases}$$

on a l'équation générale, d'interprétation immédiate ($W_h$ est l'énergie hydrodynamique, ou mécanique, $W_r$ l'énergie électromagnétique interne)

$$\frac{dW_h}{dt} + \frac{dW_r}{dt} = p. \qquad (6)$$

Nous devons en outre considérer les deux cas particuliers suivants. Lorsque le champ externe est statique, $p$ dépend à son tour d'une énergie d'origine externe $W_e = (\varepsilon_0/4\pi) \int \vec{\varepsilon} . \vec{E}\, d\varpi$ et l'équation (6) devient

$$W_h + W_e + W_r = \text{Cte}. \qquad (7)$$

Lorsque, d'autre part, le mouvement est permanent, on a obligatoirement constances séparées de l'énergie hydrodynamique et de l'énergie électromagnétique interne

$$W_h = \text{Cte}, \qquad W_r = \text{Cte}. \qquad (8)$$

ce qui ne se peut, d'après (6), que si $p = 0$; une condition suffisante (mais non forcément nécessaire) pour qu'il en soit ainsi est que le champ externe soit statique, et l'on a alors aussi $W_e = \text{Cte}$.

Dans une publication ultérieure nous verrons comment ce modèle fluide explique l'hypothèse de Bohr et permet d'envisager une représentation hydroélectromagnétique des états quantifiés et des transitions quantiques.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) H. A. Lorentz, *The theory of electrons*, 1909, chap. I, § 37.

(2) M. Abraham, *Theorie der Elektrizität*, 2e éd., 2, 1908.

(3) E. Madelung, *Z. Physik*, 40, 1926, p. 322.

(*Institut du Radium, Laboratoire Joliot-Curie, Orsay.*)

OPTIQUE. — *Pouvoirs de réflexion et de transmission d'un réseau diélectrique à profil sinusoïdal et de pas inférieur à la longueur d'onde.* Note (*) de M. **James Pavageau**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'expression exacte des conditions aux limites mène à un système d'équations rigoureux et général reliant les champs réfléchi, réfracté et diffractés. Une résolution approchée, effectuée dans le cas où le pas du réseau est nettement inférieur à la longueur d'onde, conduit à des résultats simples concernant les pouvoirs de réflexion et de transmission.

En vue de rechercher les pouvoirs de réflexion et de transmission d'un dioptre imparfaitement poli, nous nous proposons d'étudier, dans un premier stade, le comportement vis-à-vis d'une onde électromagnétique plane d'un réseau diélectrique transparent à profil sinusoïdal dont les sillons ont une orientation quelconque par rapport au plan d'incidence. Ce travail est une généralisation d'une étude de P. Bousquet ([1]) et d'un article ([2]), où nous supposions les sillons du réseau normaux au plan d'incidence.

Soit un milieu diélectrique transparent d'indice $n$, limité par la surface (S) d'équation $z = h \cos (\mu x + \nu y)$, l'axe $Oz$ étant orienté vers le vide. L'onde plane

$$\vec{\mathcal{E}}^i = \vec{\mathrm{E}}^i e^{-jk(x \sin i - z \cos i)}$$

(en notations complexes usuelles où $k = 2\pi/\lambda$) donne naissance sur (S) à des ondes représentables par des spectres d'ondes planes

$$\vec{\mathcal{E}} = \sum_{p=-\infty}^{\infty} \vec{\mathrm{E}}_p \, e^{-jk(\alpha_p x + \beta_p y + \gamma_p z)} \qquad (p \text{ entier}).$$

Nous affecterons des indices $r$ et $t$ les champs respectivement dans le vide et dans le diélectrique. Leurs cosinus directeurs sont

$$\alpha_p = \sin i + p\frac{\mu}{k}, \qquad \beta_p = p\frac{\nu}{k}, \qquad \gamma_p^r = \sqrt{1 - \alpha_p^2 - \beta_p^2}, \qquad \gamma_p^t = -\sqrt{n^2 - \alpha_p^2 - \beta_p^2}.$$

Les champs électrique et magnétique obéissent aux relations

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{rot} \vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{\mathcal{H}}}{\partial t},$$

$$\text{(2)} \qquad \operatorname{rot} \vec{\mathcal{H}} = \frac{n^2}{c}\frac{\partial \vec{\mathcal{E}}}{\partial t}.$$

Les conditions $\operatorname{div} \vec{\mathcal{E}} = 0$ et $\operatorname{div} \vec{\mathcal{H}} = 0$ donnent des relations entre les composantes de chaque champ

$$\text{(3)} \qquad \mathrm{E}_{px}\,\alpha_p + \mathrm{E}_{py}\,\beta_p + \mathrm{E}_{pz}\,\gamma_p = 0,$$

$$\text{(4)} \qquad \mathrm{H}_{px}\,\alpha_p + \mathrm{H}_{py}\,\beta_p + \mathrm{H}_{pz}\,\gamma_p = 0.$$

Exprimons la continuité tangentielle des champs électrique et magnétique à la traversée de (S). $\vec{n}$ désignant le vecteur unitaire normal à (S) orienté vers le vide,

$$\vec{n} \wedge \left(\vec{\mathcal{E}}^i + \vec{\mathcal{E}}^r - \vec{\mathcal{E}}^t\right) = 0, \tag{5}$$

$$\vec{n} \wedge \left(\vec{\mathcal{H}}^i + \vec{\mathcal{H}}^r - \vec{\mathcal{H}}_t\right) = 0 \qquad \text{pour} \quad z = h\cos(\mu x + \nu y). \tag{6}$$

1. *Champ électrique incident normal au plan d'incidence.* — Dans ce cas, les conditions (5) et (6) s'écrivent

$$\left\{\begin{aligned}
&\nu h \sin(\mu x + \nu y)(\mathcal{E}_z^r - \mathcal{E}_z^t) - (\mathcal{E}^i + \mathcal{E}_y^r - \mathcal{E}_y^t) = 0,\\
&\mathcal{E}_x^r - \mathcal{E}_x^t - \mu h \sin(\mu x + \nu y)(\mathcal{E}_z^r - \mathcal{E}_z^t) = 0,\\
&\nu h \sin(\mu x + \nu y)\left\{\mathcal{E}^i \sin i + \sum_p [\mathcal{E}_{py}^r \alpha_p - \mathcal{E}_{px}^r \beta_p - (\mathcal{E}_{py}^t \alpha_p - \mathcal{E}_{px}^t \beta_p)]\right\}\\
&\qquad - \sum_p [\mathcal{E}_{px}^r \gamma_p^r - \mathcal{E}_{pz}^r \alpha_p - (\mathcal{E}_{px}^t \gamma_p^t - \mathcal{E}_{pz}^t \alpha_p)] = 0,\\
&\mathcal{E}^i \cos i + \sum_p [\mathcal{E}_{pz}^r \beta_p - \mathcal{E}_{py}^r \gamma_p^r - (\mathcal{E}_{pz}^t \beta_p - \mathcal{E}_{py}^t \gamma_p^t)]\\
&\qquad - \mu h \sin(\mu x + \nu y)\left\{\mathcal{E}^i \sin i + \sum_p [\mathcal{E}_{py}^r \alpha_p - \mathcal{E}_{px}^r \beta_p - (\mathcal{E}_{py}^t \alpha_p - \mathcal{E}_{px}^t \beta_p)]\right\} = 0,
\end{aligned}\right. \tag{7}$$

pour $z = h\cos(\mu x + \nu y)$.

En explicitant les champs sur la surface (S) apparaissent des termes de forme générale $\exp[ja\cos(\mu x + \nu y)]$, que nous développerons en séries de Fourier

$$e^{ja\cos(\mu x + \nu y)} = \sum_{q=-\infty}^{\infty} j^q J_q(a)\, e^{jq(\mu x + \nu y)},$$

où $J_q$ est la fonction de Bessel de première espèce.

Les équations (7) devant être vérifiées quels que soient $x$ et $y$, identifions à 0 tous les coefficients des termes en $\exp[jm(\mu x + \nu y)]$. Pour abréger l'écriture, nous n'expliciterons pas les termes en $E^t$, analogues à ceux en $E^r$,

$$\sum_p \left(-E_{py}^r + E_{pz}^r \frac{m+p}{\gamma_p^r}\frac{\nu}{k}\right) j^{-m-p} J_{m+p}(kh\gamma_p^r) - \sum_p \cdots^t = E^i j^m J_m(kh\cos i). \tag{8}$$

$$\sum_p \left(E_{px}^r - E_{pz}^r \frac{m+p}{\gamma_p^r}\frac{\mu}{k}\right) j^{-m-p} J_{m+p}(kh\gamma_p^r) - \sum_p \cdots^t = 0, \tag{9}$$

$$\begin{aligned}\sum_p \left[-E_{px}^r\left(\gamma_p^r + \beta_p \frac{m+p}{\gamma_p^r}\frac{\nu}{k}\right) + E_{py}^r \alpha_p \frac{m+p}{\gamma_p^r}\frac{\nu}{k} + E_{pz}^r \alpha_p\right] j^{-m-p} J_{m+p}(kh\gamma_p^r)\\
- \sum_p \cdots^t = E^i j^m m \frac{\nu}{k} \operatorname{tg} i\, J_m(kh\cos i),\end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}\sum_p \left[E_{px}^r \beta_p \frac{m+p}{\gamma_p^r}\frac{\mu}{k} - E_{py}^r\left(\gamma_p^r + \alpha_p \frac{m+p}{\gamma_p^r}\frac{\mu}{k}\right) + E_{pz}^r \beta_p\right] j^{-m-p} J_{m+p}(kh\gamma_p^r)\\
- \sum_p \cdots^t = -E^i\left(\cos i + m\frac{\mu}{k}\operatorname{tg} i\right) j^m J_m(kh\cos i).\end{aligned} \tag{11}$$

Ces équations, jointes aux relations (3) et (4), constituent un système d'équations linéaires infini. La résolution s'effectue en considérant d'abord un système partiel de N équations à N inconnues, puis de N + 1 équations à N + 1 inconnues, etc., jusqu'à ce que les solutions approchées successives ne varient plus sensiblement. Il est physiquement clair qu'un tel processus de résolution apparaît convergent car, pour un ordre de diffraction $p$ suffisamment élevé, les ondes correspondantes sont évanescentes et l'on sait que l'amplitude de telles ondes reste faible et diminue rapidement quand croît leur ordre.

Considérons, en particulier, le cas d'un réseau de pas nettement inférieur à la longueur d'onde. Toutes les ondes diffractées sont évanescentes; les $\gamma_p$ sont imaginaires si $p$ est différent de 0. Notons

$$\gamma_0^r = u_0, \qquad \gamma_0^t = -v_0, \qquad \gamma_p^r = -j u_p \quad (u_p > 0), \qquad \gamma_p^t = j v_p \quad (v_p > 0),$$

déterminations imposées par la condition d'atténuation exponentielle des ondes évanescentes, quand on s'éloigne du dioptre. Dans les équations (8) à (11), nous ne tenons compte que des champs réfléchi et réfracté ($p = 0$) et diffractés dans le premier ordre ($p = \pm 1$). Nous ne pouvons exposer ici le détail de la résolution, mais la méthode est identique dans son principe à celle déjà utilisée [2] : si la pente maximale du réseau $h\sqrt{\mu^2 + \nu^2}$ est assez modérée pour qu'on puisse réduire les fonctions de Bessel du premier ordre à leur partie principale, elle consiste à chercher une approximation linéaire en $h$ des champs diffractés du premier ordre, ce qui permet ensuite une détermination approchée au 2e degré des champs réfléchi et transmis. En affectant des signes $\perp$ et $\|$ leurs composantes normales et parallèles au plan d'incidence comptées positivement, respectivement suivant $Oy$ et dans le sens de leur champ magnétique, on trouve

$$E_{0\perp}^r = E^i \frac{u_0 - v_0}{u_0 + v_0}\left[1 - k^2 h^2 u_0 v_0 \left(1 + j \frac{\nu^2}{k\sqrt{\mu^2 + \nu^2}} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{1}{v_0}\right)\right],$$

$$E_{0\|}^r = j E^i \frac{k\mu\nu h^2}{\sqrt{\mu^2 + \nu^2}} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{u_0 - v_0}{n^2 u_0 + v_0} u_0 v_0,$$

$$E_{0\perp}^t = E^i \frac{2u_0}{u_0 + v_0}\left[1 + \frac{k^2 h^2}{4}(v_0 - u_0)^2 \left(1 - j \frac{2\nu^2}{k\sqrt{\mu^2 + \nu^2}} \frac{u_0 + v_0}{n_2 + 1}\right)\right],$$

$$E_{0\|}^t = j E^i \frac{k\mu\nu h^2}{\sqrt{\mu^2 + \nu^2}} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{v_0 - u_0}{n^2 u_0 + v_0} n u_0^2.$$

2. *Champ électrique incident parallèle au plan d'incidence.* — C'est maintenant le champ magnétique incident qui est normal au plan d'incidence et il est avantageux de prendre les champs magnétiques comme inconnues, les champs électriques étant déterminés par (2). Étant donné les rôles très symétriques des E et des H dans les équations (1) et (2), d'une part, et (5) et (6), d'autre part, il est facile de voir que le nouveau système d'équations s'obtiendra en substituant les H aux E correspondants

dans (8) et (9), en remplaçant dans (10) et (11) $E^i$ et les $E^r$ par $H^i$ et les $H^r$ correspondants et les $E^t$ par $H^t/n^2$. La solution est

$$H^r_{0\perp} = H^i \frac{n^2 u_0 - v_0}{n^2 u_0 + v_0}\left[1 - k^2 h^2 \frac{n^2 - 1}{n^4 u_0^2 - v_0^2} n^2 u_0 v_0 \left(1 - \frac{4 \sin^2 i}{n^2 + 1}\right)\right],$$

$$H^r_{0\parallel} = j H^i \frac{k\mu\nu h^2}{\sqrt{\mu^2 + \nu^2}} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{u_0 - v_0}{n^2 u_0 + v_0} u_0 v_0,$$

$$H^t_{0\perp} = H^i \frac{2 n^2 u_0}{n^2 u_0 + v_0}\left\{1 + \frac{k^2 h^2}{4} \frac{n^2 - 1}{n^2 u_0 + v_0}\left[(n^2 u_0 - v_0)\left(1 - \frac{4 \sin^2 i}{n^2 + 1}\right) - j 2 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{\mu^2(\sin^2 i - u_0 v_0) + \nu^2 \sin^2 i}{k\sqrt{\mu^2 + \nu^2}}\right]\right\},$$

$$H^t_{0\parallel} = j H^i \frac{k\mu\nu h^2}{\sqrt{\mu^2 + \nu^2}} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{u_0 - v_0}{n^2 u_0 + v_0} n u_0 v_0.$$

Notons, qu'à l'incidence brewstérienne, telle que $n^2 u_0 - v_0 = 0$, il subsiste une onde réfléchie.

Dans les deux cas de polarisation de l'onde incidente, on constate une dépolarisation : les ondes réfléchie et réfractée sont elliptiques. De plus, les pouvoirs de réflexion R et de transmission T du dioptre considéré diffèrent de ceux $R_0$ et $T_0$ d'un dioptre plan

$$\frac{R_\perp - R_{0\perp}}{R_{0\perp}} = -2 k^2 h^2 u_0 v_0, \qquad \frac{T_\perp - T_{0\perp}}{T_{0\perp}} = \frac{k^2 h^2}{2}(v_0 - u_0)^2,$$

$$\frac{R_\parallel - R_{0\parallel}}{R_{0\parallel}} = -2 k^2 h^2 \frac{n^2 - 1}{n^4 u_0^2 - v_0^2} n^2 u_0 v_0 \left(1 - \frac{4 \sin^2 i}{n^2 + 1}\right),$$

approximation valable loin de l'incidence brewstérienne, et

$$\frac{T_\parallel - T_{0\parallel}}{T_{0\parallel}} = \frac{k^2 h^2}{2} \frac{n^2 u_0 - v_0}{n^2 u_0 + v_0}(n^2 - 1)\left(1 - \frac{4 \sin^2 i}{n^2 + 1}\right).$$

*En conclusion*, nous voyons que les pouvoirs de réflexion et de transmission du réseau considéré présentent, par rapport à ceux d'un dioptre plan, des écarts proportionnels au carré de l'amplitude du profil sinusoïdal de ce réseau, à l'inverse du carré de la longueur d'onde et, fait remarquable, indépendants du pas du réseau.

Remarquons enfin que les expressions (12) et (13), expressions algébriques, peuvent être appliquées aux champs réfléchis et réfractés par des milieux absorbants ou conducteurs. Dans ce cas, l'indice $n$ étant complexe, $v_0 = \sqrt{n^2 - \sin^2 i}$ est aussi une quantité complexe.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) P. Bousquet, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 1461.
(2) J. Pavageau, *Rev. Opt.*, 42, 1963, p. 461.

(*Centre d'Études mathématiques*, B. P. n° 3.855, *Beyrouth, Liban.*)

POLARIMÉTRIE HERTZIENNE. — *Corrélation entre rotations et ellipticités dans les « anomalies » d'effet Faraday à la résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de M. **Yves Servant**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'auteur donne deux nouveaux exemples (carbonate de manganèse, sulfate ferrique) des relations quantitatives signalées dans une Note précédente, pour le sulfate de manganèse monohydraté, entre rotations magnétiques et ellipticités à la résonance magnétique. Ces relations sont vérifiées aussi bien en cuves « nues » qu'en cuves « adaptées ».

J'ai poursuivi l'étude des « anomalies » d'effet Faraday de divers sels paramagnétiques dans leurs régions de résonance magnétique électronique, par la méthode décrite précédemment [1], en mesurant chaque fois, en plus des rotations magnétiques, les ellipticités des vibrations émergentes, dues au dichroïsme circulaire.

Les résultats obtenus sur le carbonate de manganèse et le sulfate ferrique sont particulièrement typiques :

A. Résultats obtenus pour des cuves « nues ». — *a. Carbonate de manganèse.* — Il s'agit de carbonate $CO_3Mn$ pur Prolabo. La cuve utilisée, en lucoflex, a pour diamètre intérieur 64,2 mm et pour longueur utile 53,8 mm. Elle est fermée par des galets de téflon. Elle contient $m = 270,3$ g de substance. La fréquence de mesure est $\nu = 3\,320$ MHz. L'induction créée par les bobines d'Helmholtz, pour un courant I, est $B^{Gs} = 135,7\ I^{A}$. La figure 1 fournit les résultats obtenus. Les rotations magnétiques $\alpha$ (et $-\alpha$ en champs inverses) sont exprimées en minutes (d'arc), et les ellipticités $\beta$ en radians. Le $g$ correspondant au maximum d'ellipticité (calculé par la formule $\nu^{MHz} = 1,4\, g\, B^{Gs}$) est égal à 2,00. La largeur à mi-hauteur de la courbe d'ellipticité est de 610 Gs et le maximum et le minimum de pouvoir rotatoire sont à l'aplomb des points d'ellipticité moitié de l'ellipticité maximale. Or, l'étude au spectromètre Varian (dans la bande X) fournit $g = 2,003$. Le signal dérivé obtenu montre que l'absorption est très sensiblement lorentzienne. L'intégration exacte fournit sa largeur à mi-hauteur : $350 \times 1,75 = 612$ Gs. Il y a donc un parfait accord entre les résultats. Enfin, le maximum de l'ellipticité vaut 0,0088 rad, soit 30′. Il est exactement égal à l'amplitude de variation du pouvoir rotatoire dans l'anomalie.

*b. Sulfate ferrique.* — Il s'agit de sulfate R. P. ferrique $(SO_4)_3Fe_2$. La cuve, toujours de mêmes dimensions, en contient $m = 209,1$ g. La figure 2 fournit le résultat des mesures.

Le $g$ correspondant au maximum de dichroïsme vaut 2,015. La largeur à mi-hauteur de la courbe d'ellipticité est de 155 Gs. Or, l'étude au spectromètre R. P. E. donne $g = 2,003$ et comme largeur à mi-hauteur $88,8 \times 1,765 = 157$ Gs. Il y a donc parfaite concordance, à la précision

des mesures. Enfin, l'ellipticité maximale vaut 0,0181 rad, soit 62′, c'est-à-dire exactement la grandeur de l'amplitude de variation du pouvoir rotatoire magnétique dans l'anomalie.

B. Résultats obtenus avec des cuves « adaptées ». — On emploie souvent, dans les études de rotation Faraday aux microondes, des cuves

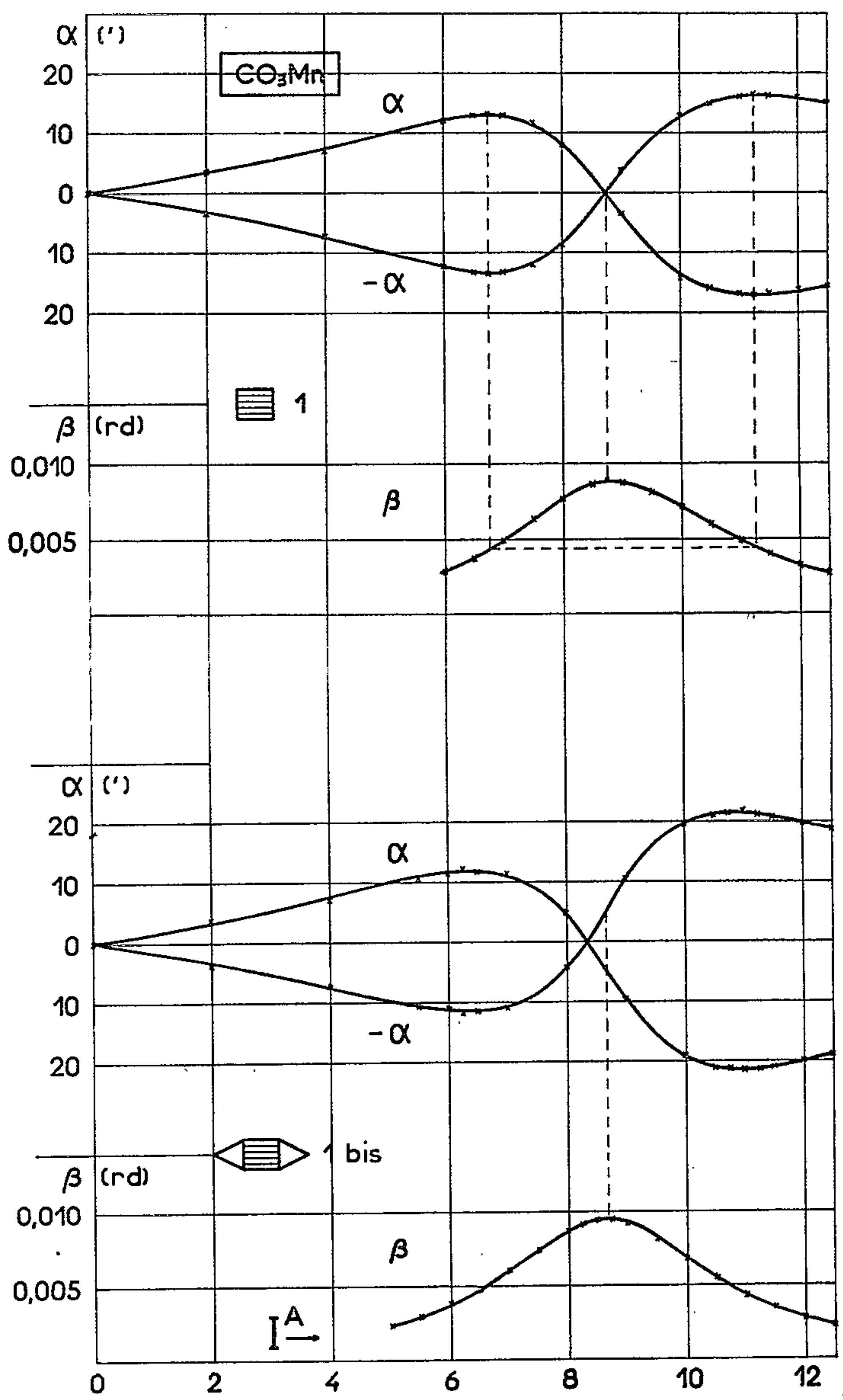



Fig. 1.

« adaptées » par des cônes diélectriques (en polythène par exemple) placés de part et d'autre. En fait, les conditions d'adaptation sont assez variables et des perturbations peuvent être introduites par des défauts d'excentricité, exagérés par la distance entre pointes, etc. J'ai donc utilisé aussi,

à la place des galets de téflon fermant les cuves, des cônes de lucoflex, de demi-angle au sommet 15° ($l = 13$ cm).

*a. Carbonate de manganèse.* — La cuve pleine, adaptée, donne une perte d'insertion de 2,1 dB. Le carbonate, sans être aussi absorbant que

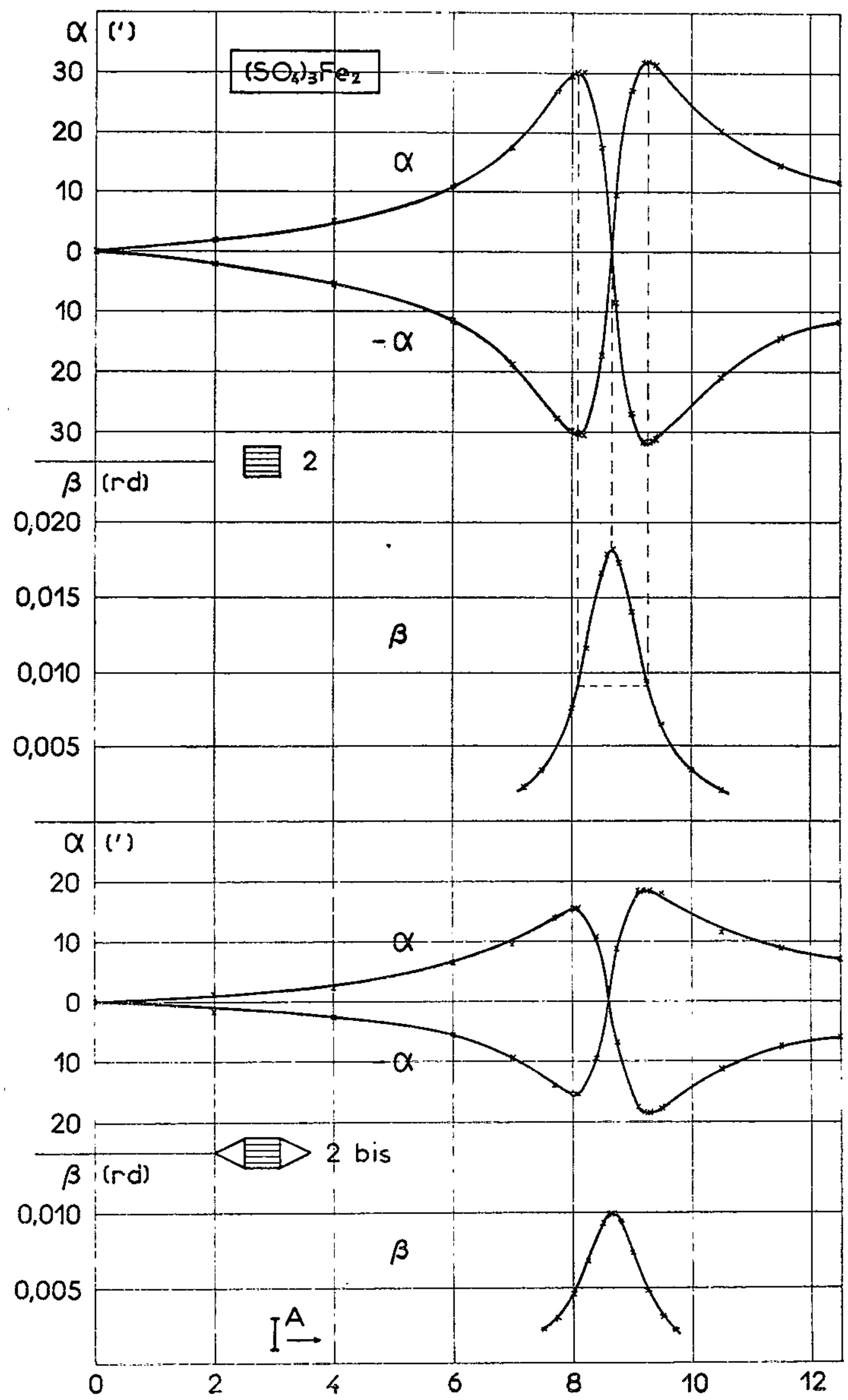



Fig. 2.

le sulfate, est encore relativement absorbant et les réflexions multiples à l'intérieur de la cuve, même nue, doivent être très atténuées. Ceci est, sans doute, à rapprocher du peu d'influence du degré d'adaptation sur les phénomènes observés : La figure 1 se rapportait à la cuve « nue » donnant un taux d'ondes stationnaires $\theta = 4{,}24$. Ce taux est ramené à 1,09 par

les cônes diélectriques, et la figure 1 *bis* fournit les nouveaux résultats : L'anomalie est très sensiblement la même, à quelques minutes près, en grandeur et position. Elle est seulement infléchie par rapport à l'axe des B. Mais l'ellipticité maximale est rigoureusement égale à l'amplitude de variation de la rotation magnétique.

*b. Sulfate ferrique.* — Les pertes d'insertion de la cuve pleine adaptée sont seulement de 0,8 dB. Bien que le T. O. S. de la cuve nue soit seulement 1,59, le fait de le ramener à 1,09 par l'emploi des cônes fait passer les phénomènes observés de ceux de la figure 2 à ceux de la figure 2 *bis*. On constate une diminution notable de l'anomalie, en même temps qu'une déflexion, mais position et largeur sont inchangées et l'on trouve — peut-être à l'état pur — les rapports quantitatifs déjà signalés entre $\alpha$ et $\beta$. En particulier, l'ellipticité maximale, qui est de 0,01 rad, est exactement égale à la « grandeur » de l'anomalie rotatoire (34′).

*En conclusion*, pour les exemples cités, il existe la corrélation quantitative, entre rotations magnétiques et ellipticités, de « l'effet Cotton ».

(*) Séance du 9 mars 1964.
(1) Y. SERVANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1455.

*(Centre d'Optique ultra-hertzienne de la Faculté des Sciences de Bordeaux).*

LUMINESCENCE. — *Sur la mise en évidence de plusieurs groupes de pièges dans les phosphores* ZnO (Cu). Note de (*) M^lle **Marie-Louise Blanchard**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des phénomènes de thermoluminescence, apparaissant sur les oxydes ZnO (Cu), fait apparaître la présence de plusieurs groupes de pièges dont la profondeur dépend de la concentration.

La thermoluminescence de l'oxyde de zinc a été mise en évidence par Garlick et Wilkins [1]. A la suite de ces travaux, nous avons montré l'influence prépondérante du luminogène cuivre [2]. Ces expériences faisaient apparaître une certaine complexité, due à l'enchevêtrement de plusieurs maximums : les valeurs de E (énergie d'activation définissant la profondeur des pièges) ne pouvaient être connues que de façon très approximative. La présente Note a pour but d'exposer des résultats récents permettant de déterminer précisément les grandeurs caractéristiques des pièges responsables de l'émission thermoluminescente.

L'excitation se réalise en lumière de Wood à l'aide d'une lampe H. P. K. 125 : l'excitation dure 15 mn. L'échantillon est refroidi à la

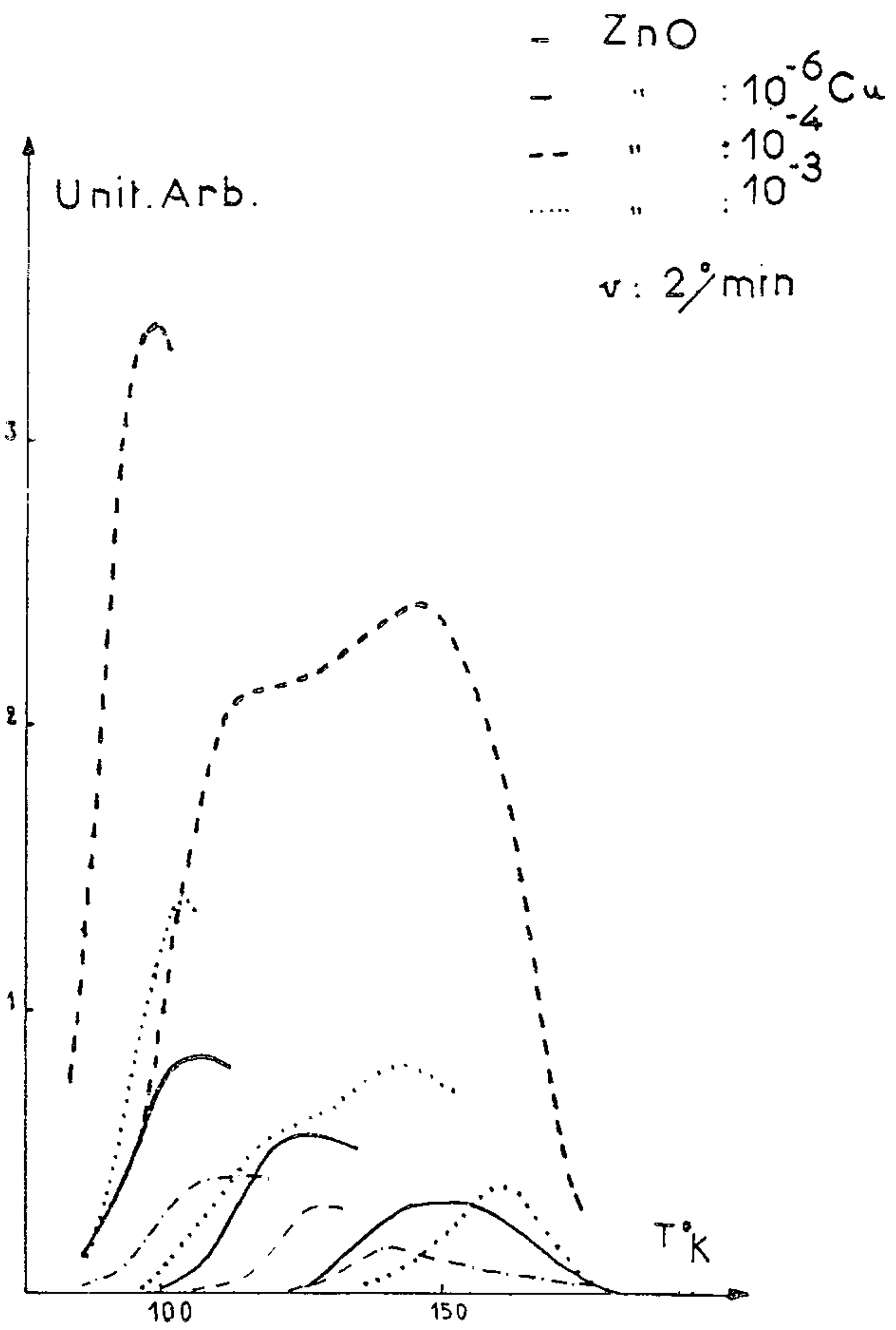



Fig. 1.

température de l'air liquide : un dispositif électronique décrit par ailleurs ([3]) commande avec précision la remontée linéaire de température dans le domaine compris entre la température de l'air liquide et 0°C. L'appareil dispose de plusieurs vitesses de chauffe (5, 2 et 1° par minute) et permet la réalisation de paliers de température en n'importe quel point du programme : on peut ainsi facilement mettre en pratique la technique d'isolement des maximums.

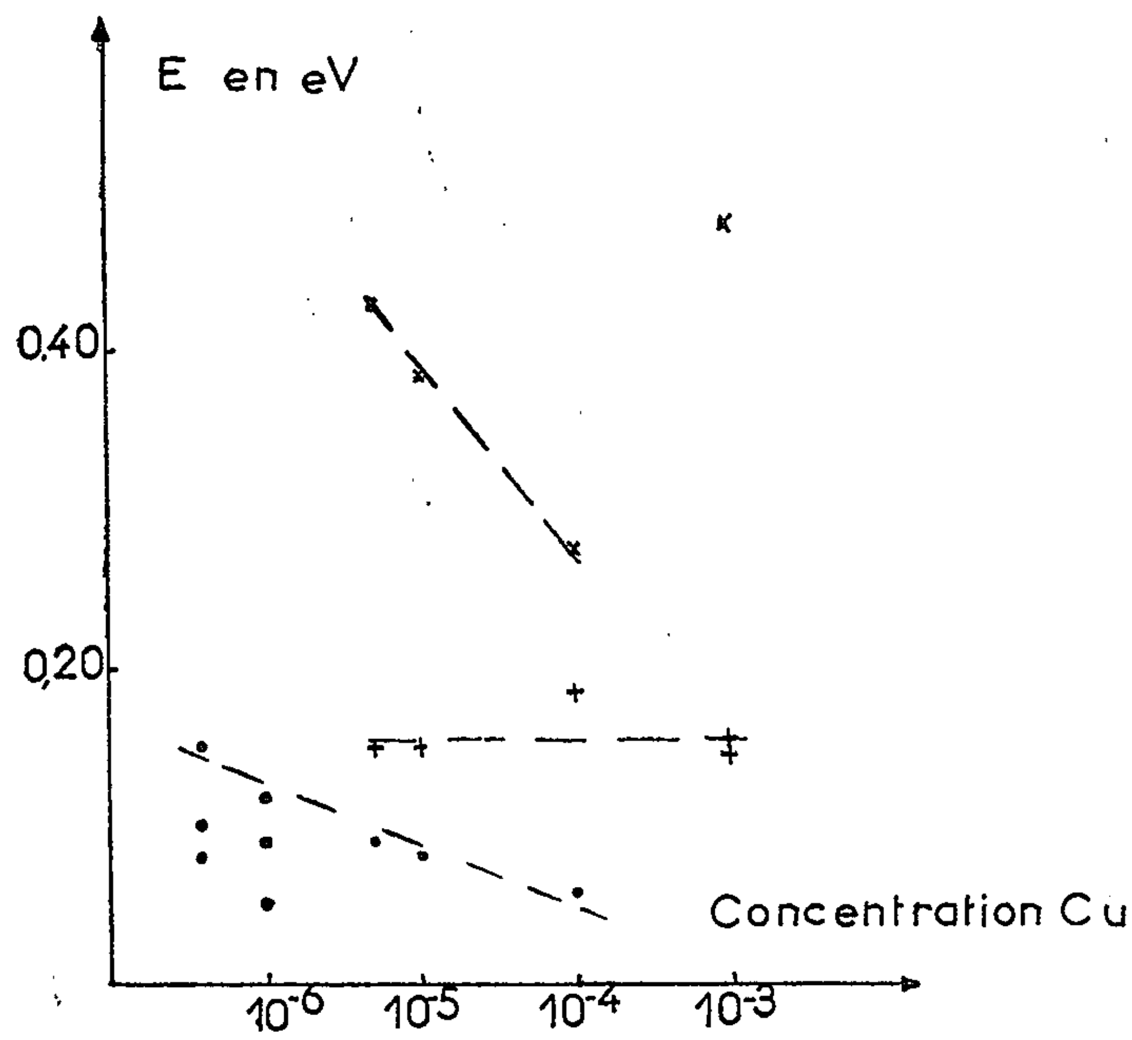



Fig. 2.

On voit, sur la figure 1, les courbes de thermoluminescence, enregistrées avec l'oxyde Vieille Montagne : il apparaît nettement trois bandes principales. Ainsi qu'il avait été signalé antérieurement ([2]), l'introduction de cuivre modifie très sensiblement l'intensité de la thermoluminescence observée. Dans un but de simplification, les résultats relatifs à l'effet de l'activation par le cuivre sont représentés sur la figure 2, où sont groupées les valeurs de E obtenues pour les divers échantillons.

La détermination de E se fait suivant la méthode utilisée par Janin et coll. ([4]) : à une vitesse de chauffe $\beta$ l'émission est maximale à une température $T_M$, et l'on peut écrire la relation T :

$$\text{Log}\frac{\beta}{T_M^2} = \text{Log}\frac{Ks}{E} - \frac{E}{KT_M},$$

(K, constante de Boltzmann; *s*, « facteur de fréquence »).

La courbe $\text{Log}\,\beta/T_M^2$, $f(1/T_M)$ est une droite dont la pente permet la détermination de E (*fig.* 3).

Les bandes se classent (*fig.* 2), suivant leur ordre d'apparition en fonction de la température. Il apparaît alors trois principaux groupes de pièges :

un niveau de faible profondeur, apparaissant sur le produit « pur » : la valeur de E diminue très notablement avec l'introduction d'impuretés (de 0,15 à 0,05 eV environ);

deux groupes, liés à l'introduction du cuivre, l'un variant assez peu avec la concentration (les valeurs oscillent entre 0,14 et 0,20 eV) et l'autre, au contraire, dont la profondeur diminue sensiblement ([5]).

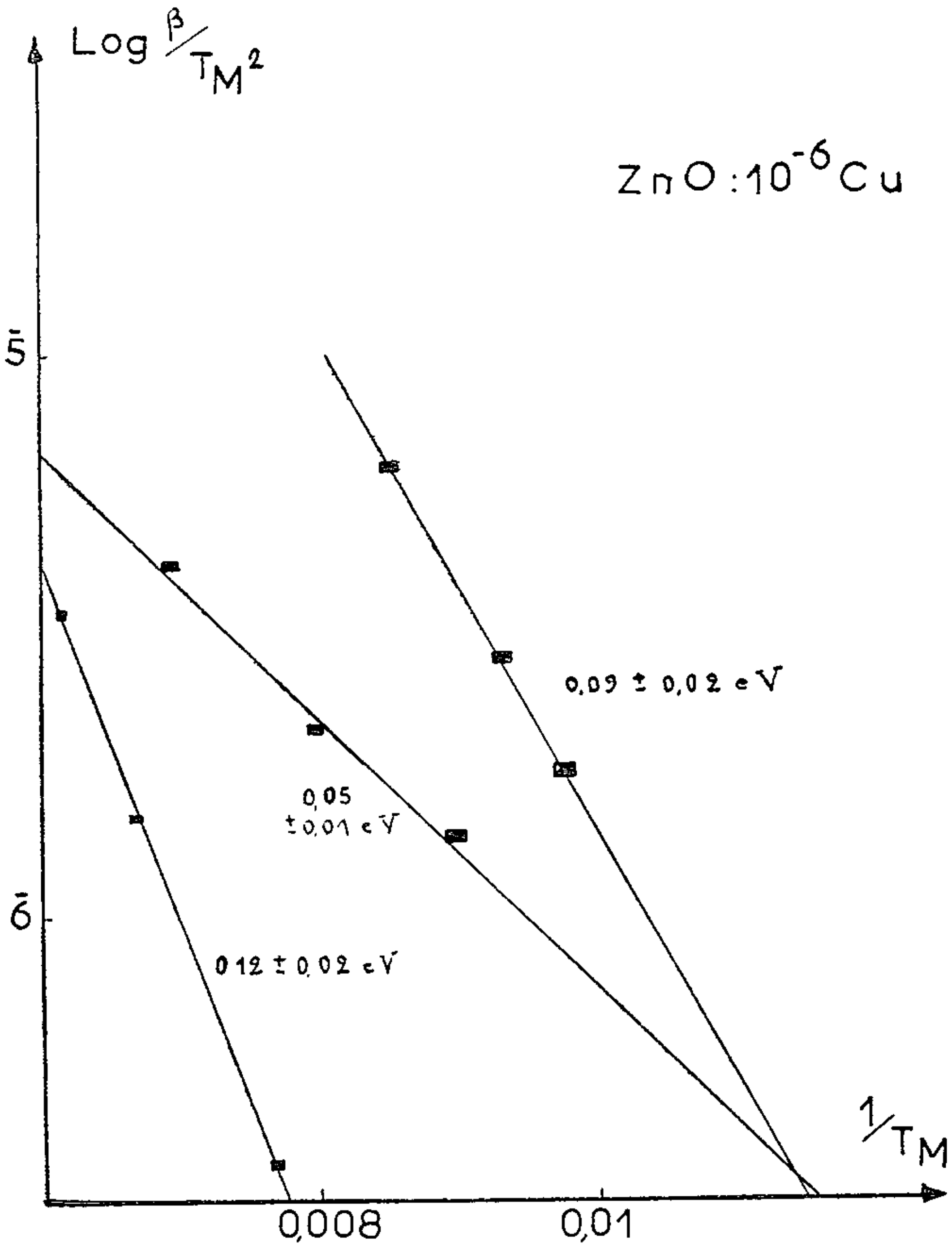



Fig. 3.

Ces résultats sont en bon accord avec les observations de Szmyt et Wrzesinska ([7]) : la profondeur des pièges à électrons, dans les phosphores SZn (Cu), diminue avec la concentration en impureté. On retrouve ici les effets observés au cours des recherches sur les propriétés électriques des semi-conducteurs en général.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) G. F. J. Garlick et M. F. H. Wilkins, *Proc. Roy. Soc.*, A, 184, 1945, p. 408.
([2]) M. L. Blanchard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 249.
([3]) J. C. Beaudoin, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1963.

([4]) J. JANIN, G. JOSSERON, J. C. SOUILLAT et G. DÉJARDIN, *J. Phys. Rad.*, 24, n° 1, 1963, p. 84.

([5]) Toutefois pour ZnO (Cu $10^{-3}$), on observe une transition avec apparition d'un piège profond (E = 0, 48 eV). Cette transition, également observée au cours de l'étude des propriétés diélectriques des oxydes ZnO (Cu) ([6]), suggère l'apparition de centres luminogènes de nature différente.

([6]) M. L. BLANCHARD, *Thèse*, Masson, Paris, 1961.

([7]) V. SZMYT et A. WRZESINSKA, *Bull. Acad. pol. Sc.*, 8, n^os 11-12, 1960, p. 811.

*(Laboratoire d'Électronique et de Spectroscopie hertzienne de la Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE-PHYSIQUE. — *Sur les cinétiques d'oxydation des alliages de magnésium à 0,15 et 0,4 % de zirconium dans l'oxygène humide aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Raymond Darras**, **Jean Païdassi** et **Francis Leroy**, présentée par M. Georges Chaudron.

En présence d'oxygène humide et durant une période initiale, ces alliages s'oxydent beaucoup plus lentement que le magnésium non allié, surtout dans la moitié inférieure de l'intervalle exploré (400-600°C) : la loi d'oxydation est linéaire, à faible vitesse, pour l'alliage à 0,15 % de zirconium, alors qu'elle est parabolique pour celui à 0,4 % de zirconium. La loi linéaire de régime, voisine de celle qui correspond à l'oxydation du magnésium non allié, s'établit ensuite.

Après avoir examiné le cas du magnésium non allié [(1), (2)], il était intéressant de comparer les caractères de son oxydation dans les gaz humides avec ceux de certains alliages de magnésium dont les propriétés mécaniques sont meilleures et dont l'utilisation s'impose, pour cette raison, dans la plupart des réacteurs nucléaires de puissance actuels refroidis par gaz. Dans la présente Note, nous étudierons le comportement en présence d'oxygène humide des alliages Mg-Zr, matériaux de gainage maintenant devenus très courants.

Deux alliages Mg-Zr titrant respectivement 0,15 et 0,4 % de zirconium ont été élaborés à partir de magnésium de qualité nucléaire Domal (Mg > 99,93 %), et utilisés dans nos expériences sous forme de plaquettes, ayant généralement pour dimensions $30 \times 15 \times 1,5$ mm, suivant une technique expérimentale déjà décrite (1).

Par rapport au magnésium non allié, qui s'oxyde dès le départ suivant une loi linéaire (1), leurs cinétiques d'oxydation diffèrent essentiellement pendant les premiers stades de l'exposition, d'ailleurs de façon distincte suivant la concentration en zirconium (*fig.* 1 et 2).

En effet, dans le cas de l'alliage à 0,15 % de zirconium, les parties initiales des courbes sont constituées d'un segment OA (*fig.* 1); celui-ci se raccorde par un arc AB à la droite de régime BC dont la pente supérieure à celle de OA est assez voisine de celle qui correspond à la droite OC' traduisant l'oxydation du magnésium non allié. Par contre, dans le cas de l'alliage à 0,4 % de zirconium, il apparaît une période d'incubation OI, pendant laquelle l'oxydation est pratiquement inexistante, suivie d'une période parabolique IA, puis d'une période transitoire AB et enfin du régime linéaire stable BC (*fig.* 2). Il faut souligner, d'ailleurs, que celui-ci s'établit, pour les deux alliages étudiés, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Sur la figure 3 qui indique, dans la représentation d'Arrhénius, la variation de la constante linéaire d'oxydation $k_l$, correspondant au régime linéaire stable, on constate que le processus d'oxydation de chacun des alliages peut être caractérisé par deux énergies d'activation successives,

comme dans le cas du métal non allié, bien que la transition apparaisse à 525°C au lieu de 550°C. Nous pensons néanmoins que l'interprétation proposée précédemment [1] reste qualitativement valable.

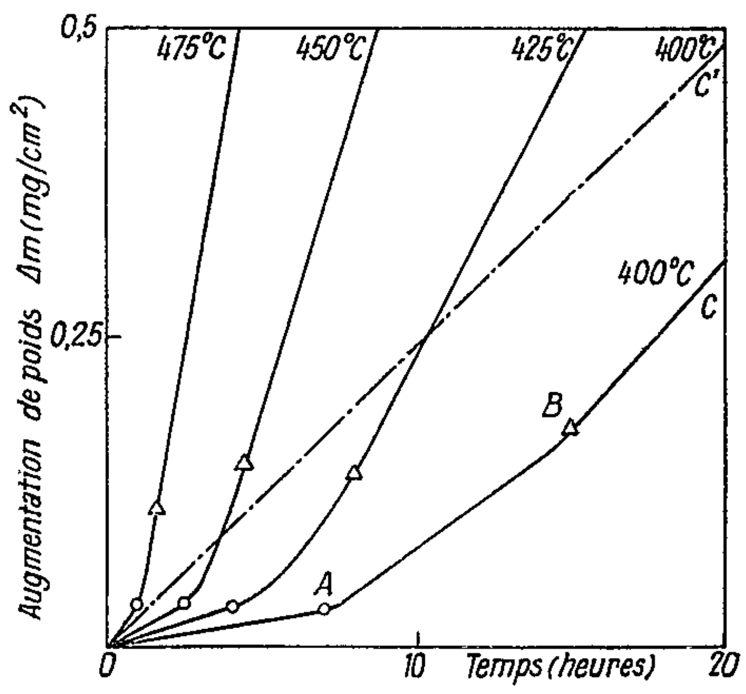



Fig. 1.

Quoi qu'il en soit, l'addition de zirconium tend à diminuer l'oxydabilité du magnésium, de façon considérable dans la période initiale OA (surtout dans l'intervalle 400-500°C), et encore appréciable dans l'étape linéaire de régime. Le mécanisme de cette action doit être complexe et intéresser surtout le mince film noirâtre, adhérent et compact, qui se transforme, à partir d'une certaine épaisseur critique, en magnésie blanche très poreuse.

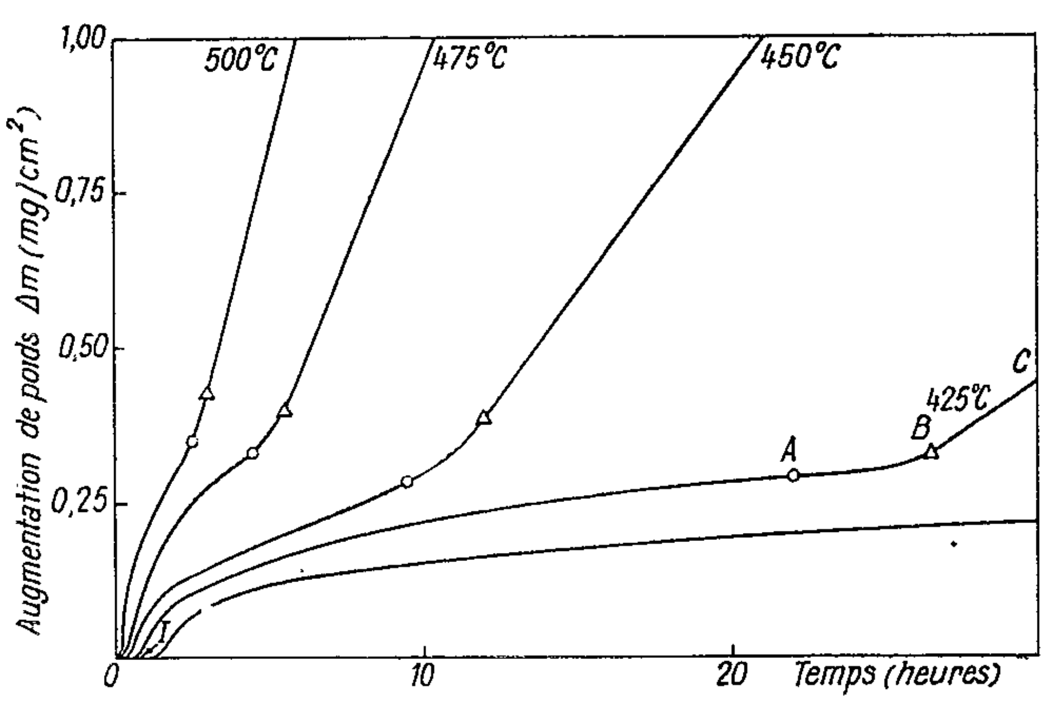



Fig. 2.

Aussi, une question préliminaire se posait : quelle était la composition chimique de ce dernier par rapport à celle de l'alliage ? Nous avons tenté d'y répondre, tout au moins dans le cas des pellicules épaisses, en effectuant des analyses chimiques et spectrographiques de la couche poreuse, du film compact et du métal directement sous-jacent à ce dernier. Nous avons pu en conclure qu'aux erreurs d'expériences près il n'y a pas de ségrégation ni des impuretés métalliques ni du zirconium

dans le film compact (où, en particulier, le rapport Zr/Mg est identique à celui correspondant à l'alliage initial), de même que dans la couche poreuse qui s'édifie par fissuration progressive de ce dernier.

Par suite de certaines difficultés d'ordre expérimental, nous n'avons pas encore pu étendre ce résultat aux minces films d'oxyde relatifs à la période initiale, mais il paraît raisonnable de considérer qu'il en soit ainsi; c'est en tout cas l'hypothèse que nous adopterons pour interpréter les résultats cinétiques relatifs à la période initiale. Ce n'est que dans les premiers instants de l'oxydation de l'alliage Mg-0,4 % Zr, c'est-à-dire au cours de la période d'induction OI, qu'une oxydation sélective du zirconium pourrait être invoquée, donnant même peut-être lieu à la formation transitoire d'un film quasi continu de zircone à la surface de l'échantillon.

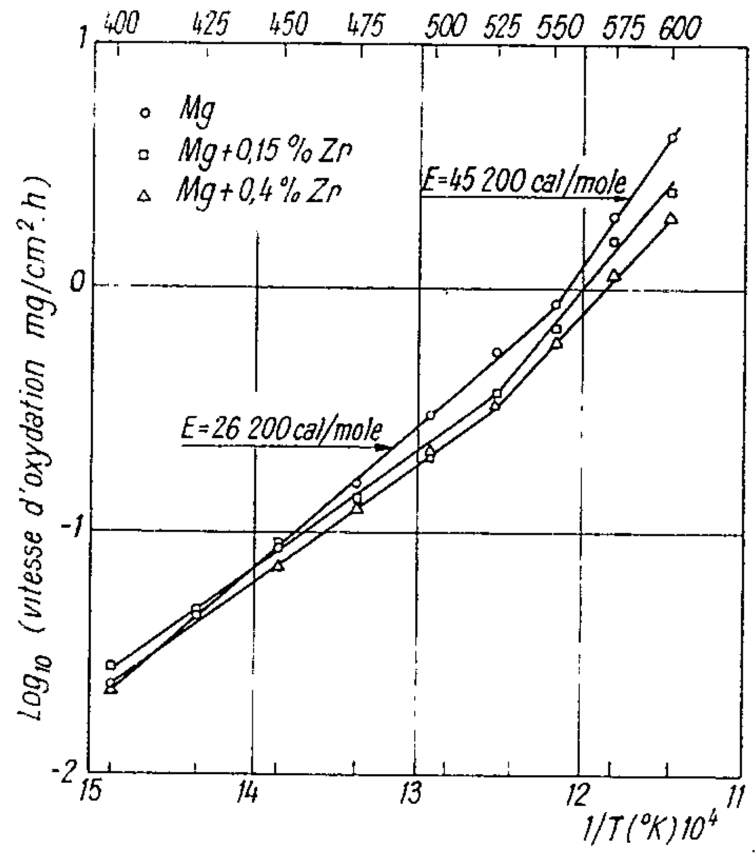



Fig. 3.

Nous pouvons maintenant essayer d'interpréter les cinétiques d'oxydation des alliages, correspondant respectivement à l'étape initiale et à la période de régime. Dans la première, nous pensons que la réduction observée de la vitesse d'oxydation des alliages par rapport à celle du magnésium non allié est essentiellement due à un accroissement, à mesure que la teneur en zirconium croît dans l'alliage et donc également dans le film compact, de la plasticité de ce dernier, siège de la diffusion limitante des ions, et, par voie de conséquence, de son épaisseur. Celle-ci, qui est très faible pour le magnésium non allié, doit s'accroître notablement dans le cas de l'alliage Mg-0,15 % Zz et devient facilement mesurable dans celui de l'alliage Mg-0,4 % Zr. Elle atteint alors un maximum sensiblement indépendant de la température et égal à environ 3 μ (valeur déduite de la figure 2), après quoi la pellicule commence seulement à se fissurer.

Cependant, pour expliquer le fait que la croissance de la pellicule durant la période initiale est beaucoup plus lente dans le cas du premier alliage que dans celui du second, il faut admettre de plus que, lorsque le film compact s'enrichit en zirconium, la diffusion des ions s'y accélère notablement. Il est d'ailleurs difficile d'affirmer que cette conclusion est conforme à la théorie de Wagner, étant donné que la structure en défauts de l'oxyde de magnésium n'a pas été élucidée de façon sûre dans l'intervalle 400-600°C présentement exploré, et doit dépendre au surplus des impuretés qu'il renferme [(3), (4)].

De toute façon, l'amélioration de la plasticité de l'oxyde par suite de la présence de zirconium doit être le facteur prépondérant, puisqu'en définitive la vitesse d'oxydation des alliages étudiés reste notablement plus faible, dans la période initiale, que celle du magnésium non allié, en dépit d'une diffusivité accrue du produit de réaction.

Au contraire, quand le régime linéaire définitif s'établit, les vitesses d'oxydation des alliages à 0,15 et 0,4 % de zirconium sont beaucoup plus voisines de celle $V_{Mg}$ du magnésium non allié : entre 450 et 600°C elles restent comprises entre $V_{Mg}$ et 2,5 $V_{Mg}$ (*fig.* 3). Cela est vraisemblablement dû au fait que, dans ces conditions, les deux effets que nous venons de considérer se compensent approximativement, l'augmentation de la teneur en zirconium dans l'alliage s'accompagnant de celle de l'épaisseur du film adhérent, en même temps que la diffusivité y devient nettement plus forte. Si cette interprétation était correcte, le magnésium et les alliages Mg-Zr fourniraient un exemple d'obtention de cinétiques d'oxydation globales analogues, bien que les processus de réaction correspondants soient notablement différents.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) R. Darras, J. Païdassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 869.

(2) R. Darras, J. Païdassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2753; 255, 1962, p. 903; 256, 1963, p. 5126.

(3) S. P. Mitoff, *J. Chem. Phys.*, U. S. A., 31, 1959, p. 1261; 33, 1960, p. 941; 36, 1962, p. 1383.

(4) H. Schmalzried, *J. Chem. Phys.*, U. S. A., 33, 1960, p. 940.

*(Centre d'Études Nucléaires de Saclay,*
*Département de Métallurgie,*
*Service de Chimie des Solides,*
*Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides.)*

SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — *Sur les réactions d'ions positifs avec l'éthylène et l'éthane.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Abbe** et **Jean-Pierre Adloff**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Un spectromètre de masse à deux étages a été utilisé pour l'étude de l'ionisation et de la fragmentation de l'éthane et de l'éthylène par un processus d'échange de charge avec des ions positifs de 500 eV.

L'échange de charge entre un ion $X^+$ et une molécule M en phase gazeuse est généralement accompagné de l'ionisation et de la dissociation de la molécule. En négligeant la contribution de l'énergie cinétique de l'ion, l'énergie transférée à M est égale à l'énergie de recombinaison de $X^+$, déterminée par les états électroniques de $X^+$ et X. Ces réactions sont étudiées à l'aide d'un spectromètre de masse à deux étages qui a déjà été décrit (1) : les ions primaires $X^+$ créés dans le premier étage pénètrent dans une chambre de collisions contenant le gaz M sous une faible pression et qui constitue la source d'ions du deuxième étage. Connaissant les états électroniques de M et ses modes de dissociation, on en déduit les états électroniques des ions $X^+$; mais il est également possible de déterminer les processus d'ionisation et de fragmentation de M par l'analyse du spectre de masse des ions recueillis au collecteur du second étage. Plusieurs composés ont été examinés dans ce sens [(2), (3)]. Nous décrivons les résultats relatifs à l'éthylène et l'éthane.

Les ions primaires $X^+$ sont créés par une décharge électrique de haute fréquence et accélérés à 500 eV; les énergies de recombinaison ont les valeurs suivantes (en eV) : $H^+$ : 13,6; $Kr^+$ : 14 et 14,67; $N_2^+$ : 15,5; $Ar^+$ : 15,76 et 15,94; $Ne^+$ : 21,56 et 21,66; $He^+$ : 24,58.

La différence $\Delta E$ entre l'énergie de recombinaison de $X^+$ et le potentiel d'ionisation ou d'apparition de l'ion secondaire formé détermine l'abondance de cet ion; elle passe par un maximum lorsque $\Delta E$ est égale à quelques électron-volts. Les courbes de la figure 1 représentent les variations des intensités des ions secondaires en fonction de l'énergie communiquée à la molécule d'*éthylène*. On prévoit à partir de la structure électronique de ce composé (4) cinq potentiels d'ionisation :

| | $(s+s,a)^2$ | $(s-s,b)^2$ | $(yb_2)^4$ | $(\sigma+\sigma,a)^2$ | $(x+x,b)^2$ | $^1A_{1g}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| P. I. (eV)....... | - | | 14,5 | 12 ou 13 | 11 | |
| | 19,28 | 14,64 | 13,31 | 11,7 | 10,5 | |

Les potentiels indiqués en première ligne ont été calculés par Mulliken; les autres valeurs résultent des mesures de Collin (5) par impact d'électrons monocinétiques.

Les énergies de recombinaison des ions primaires sont trop élevées pour permettre la détermination des premiers potentiels d'ionisation et seuls

apparaissent nettement les potentiels à 14,6 et 19,3 eV. Les courbes ont été tracées en adoptant la valeur 10,5 eV du premier potentiel d'ionisation de Collin qui est en bon accord avec les déterminations antérieures ([6]). Cet auteur a mis en évidence cinq processus de formation du radical vinyle $C_2H_3^+$ auxquels correspondent les potentiels d'apparition : 13,9, 15,3, 17,35, 18,53 et 24,35 eV. Les potentiels de 17,35 et 18,53 eV n'apparaissent pas sur nos courbes.

Les potentiels d'apparition des ions $C_2H_2^+$ que nous avons obtenus sont comparés dans le tableau suivant aux valeurs de Collin résultant de l'impact électronique sur $C_2H_4$ et à celles de Lindholm ([7]) obtenues par un processus d'échange de charge avec l'acétylène à l'aide d'un appareil similaire au nôtre.

| P. A. ($C_2H_2^+$). | | P. I. ($C_2H_2^+$). | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Calculés. | | Observés. | | |
| *a.* | *b.* | *a.* | *b.* | *a.* | *b.* | *c.* |
| 13,4 | 13,3 | 11,4 | 11,3 | 11,5 | – | 11,4 |
| 15 | – | 13,01 | – | – | – | – |
| – | – | – | – | 14,4 | – | – |
| 17,55 | 17,4 | 15,56 | 15,4 | – | 15,3 | 15,5 |
| – | – | – | – | 16,95 | – | – |
| 21,41 | – | 19,42 | – | – | – | – |
| 25,2 | – | 23,21 | – | – | – | – |

*a*, Collin; *b*, Abbe-Adloff; *c*, Lindholm.

La structure électronique de l'*éthane* et les potentiels d'ionisation sont ([4]) :

| | $(sa_1)^2$ | $(sa_1)^2$ | $(\pi e)^4$ | $(\pi e)^4$ | $(\sigma + \sigma, a)^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| P. I. (eV)........... | 22 | 22 | 14,5 | 14,5 | 12 |

Le premier potentiel d'ionisation déterminé par spectrométrie de masse est 11,6 eV. Les potentiels plus élevés correspondant à l'ionisation d'électrons $\pi$ et $s$ de $CH_3$ doivent être voisins de 13 et 19 eV, valeurs des potentiels d'ionisation de ces orbitales pour le méthane et les halogénures de méthyle ([8]).

Les résultats relatifs à l'éthane sont représentés sur la figure 2. Les potentiels d'ionisation supérieurs de $C_2H_6^+$ ne sont pas mis en évidence, ce qui laisse supposer que les probabilités de ces processus sont très faibles ou que les ions correspondants se dissocient très rapidement.

Le potentiel d'apparition des ions $C_2H_3^+$ déterminé par spectrométrie de masse est proche de 15,3 eV, mais on voit que pour $X^+ = Kr^+$ ($\Delta E = -1,3$ à $-0,63$ eV), l'abondance relative de ces ions dans le spectre de masse des ions secondaires est déjà de 7 %. Le potentiel d'apparition serait donc nettement inférieur, de l'ordre de 14,4 eV. L'intensité des ions $C_2H_3^+$ diminue lentement pour les valeurs supérieures à 17 eV et un nouveau processus de formation pourrait intervenir vers 17,5 eV. La valeur

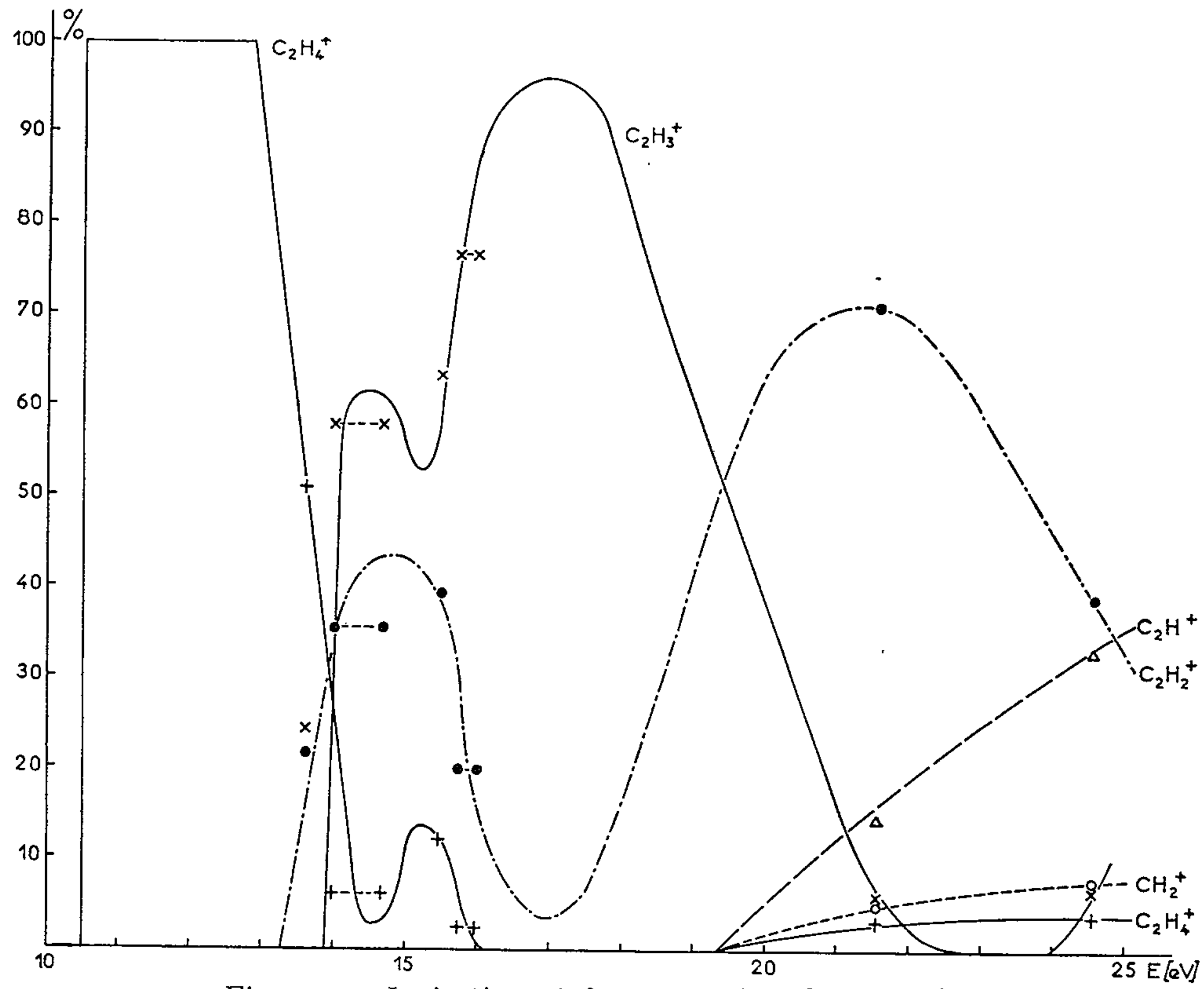



Fig. 1. — Ionisation et fragmentation de l'éthylène.

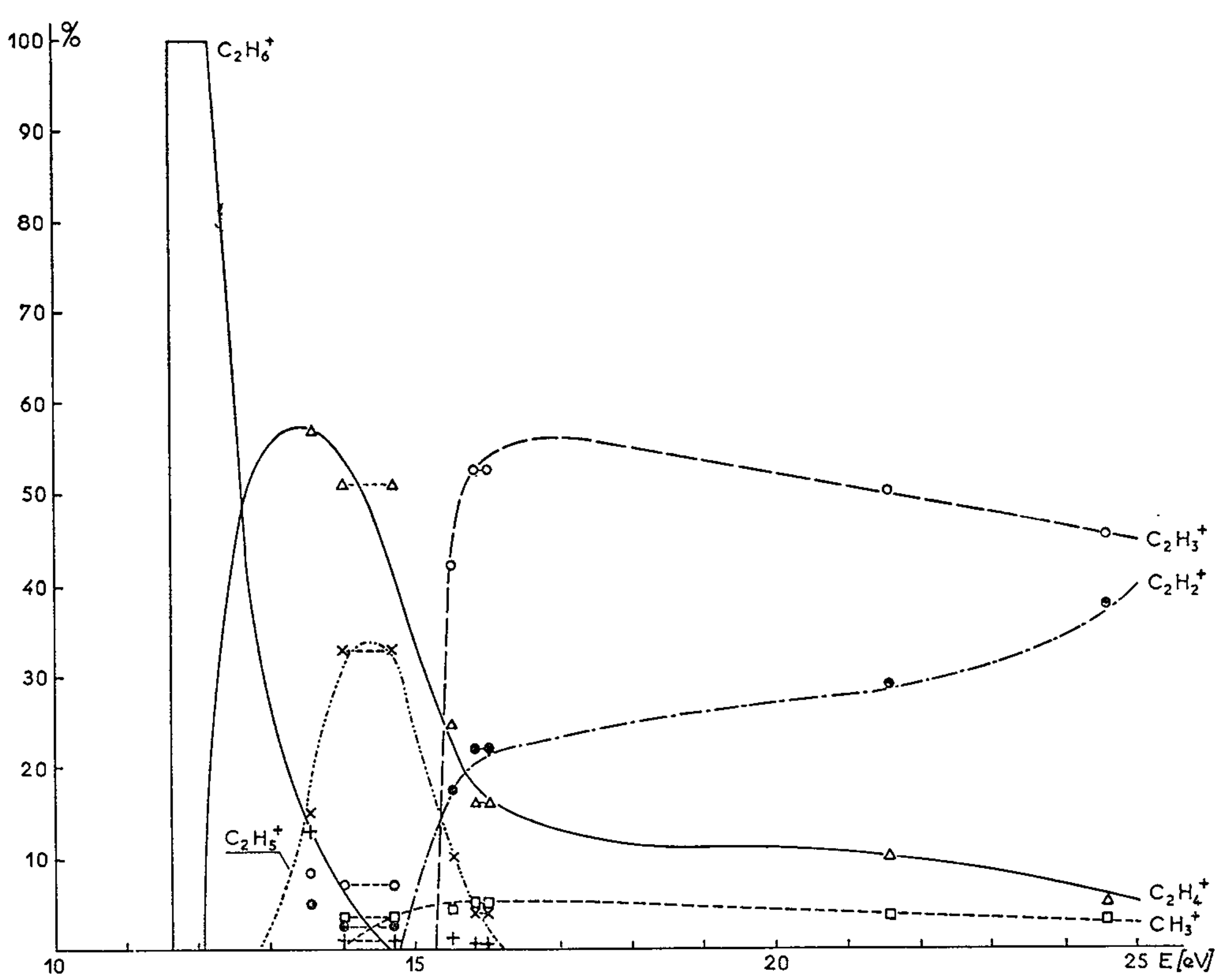



Fig. 2. — Ionisation et fragmentation de l'éthane.

du deuxième potentiel d'apparition des ions $C_2H_4^+$ est évaluée à 16,5 eV. Nous observons, enfin, un deuxième potentiel d'apparition des ions $C_2H_2^+$ vers 18,5 eV. Le potentiel d'ionisation de $C_2H_2^+$ de 11,5 eV calculé à partir de cette valeur est en bon accord avec les déterminations directes.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J.-Ch. Abbe et J.-P. Adloff, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(2) E. Lindholm et H. von Kock, *Ark. Fys.*, 19, 1961, p. 123.
(3) V. L. Talrose, *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, I. A. E. A., Vienne, II, 1961, p. 103.
(4) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 506.
(5) J. E. Collin, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 71, 1962, p. 15.
(6) F. H. Field et J. L. Franklin, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*, Academic Press, New York, 1957, p. 253.
(7) E. Lindholm, I. Szabo et P. Wilmenius, *Ark. Fys.* (sous presse).
(8) D. C. Frost et C. A. Mc Dowell, *Proc. Roy. Soc.*, A, 241, 1957, p. 194.

*(Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg, Département de Chimie nucléaire.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par microanalyse électronique d'une ségrégation de nickel au voisinage de l'interface fer-sulfure.* Note (*) de M. **François Jamin-Changeart** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par le microanalyseur à sonde électronique des interfaces métal-sulfure révèle pour un fer industriel un enrichissement important du nickel au voisinage de l'interface. Cette ségrégation confirme le rôle important joué par les impuretés dans le mécanisme de formation des interfaces.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que le degré de pureté du fer semblait jouer un rôle important non seulement sur la vitesse de corrosion du métal par l'hydrogène sulfuré, mais aussi sur la structure des interfaces métal-sulfure.

Les impuretés, et en particulier le nickel, semblent avoir un rôle prépondérant dans l'aspect et la nature des interfaces fer-oxyde ([2]). Nous nous sommes proposés d'étudier par le microanalyseur à sonde électronique, l'interface fer-sulfure de nos échantillons sulfurés.

L'échantillon de fer utilisé est une plaquette de fer Armco sulfuré de la même façon que dans les travaux antérieurs ([3]). Une sulfuration lente mais suffisamment importante conduit à un interface sinueux où les indentations de sulfure sont profondes. De nombreux précipités de sulfure au voisinage de l'interface révèlent également l'hétérogénéité de l'attaque.

Nous réglons successivement le spectromètre du microanalyseur sur les différentes longueurs d'onde correspondant au cuivre, cobalt, nickel, manganèse et molybdène. Nous ne constatons alors aucune réaction positive et sensible du compteur, tant dans le fer que dans le sulfure, sauf toutefois pour le nickel. Par la suite, nous fixons donc le spectromètre sur la raie $K_{\alpha_1}$ du nickel.

Un balayage, parallèle et proche de l'interface indique une répartition non homogène du nickel quand nous traversons les zones de sulfure et les zones de fer. La figure 1 représente la micrographie de la plage de l'échantillon de fer examiné, un schéma de cette dernière, la courbe simplifiée de l'enregistrement du spectromètre et enfin l'enregistrement lui-même. En ordonnée se trouve l'intensité du rayonnement émis par le nickel, c'est-à-dire à un facteur près, la teneur en nickel. Le déplacement de la sonde (diamètre : 2 $\mu$) figure en abscisse. La distance totale balayée est de 200 $\mu$. Nous constatons alors que, dans toutes les zones de sulfure, l'intensité du rayonnement est voisine de celle du fond continu. Il en est

de même pour toutes les zones fissurées (fissures d'interface et arrachements produits par le polissage mécanique). Par contre, l'intensité devient notable dans toutes les régions de fer traversées. Ainsi l'impureté nickel, moins sulfurable que le fer, semble, au cours de la sulfuration, être repoussée par l'interface.

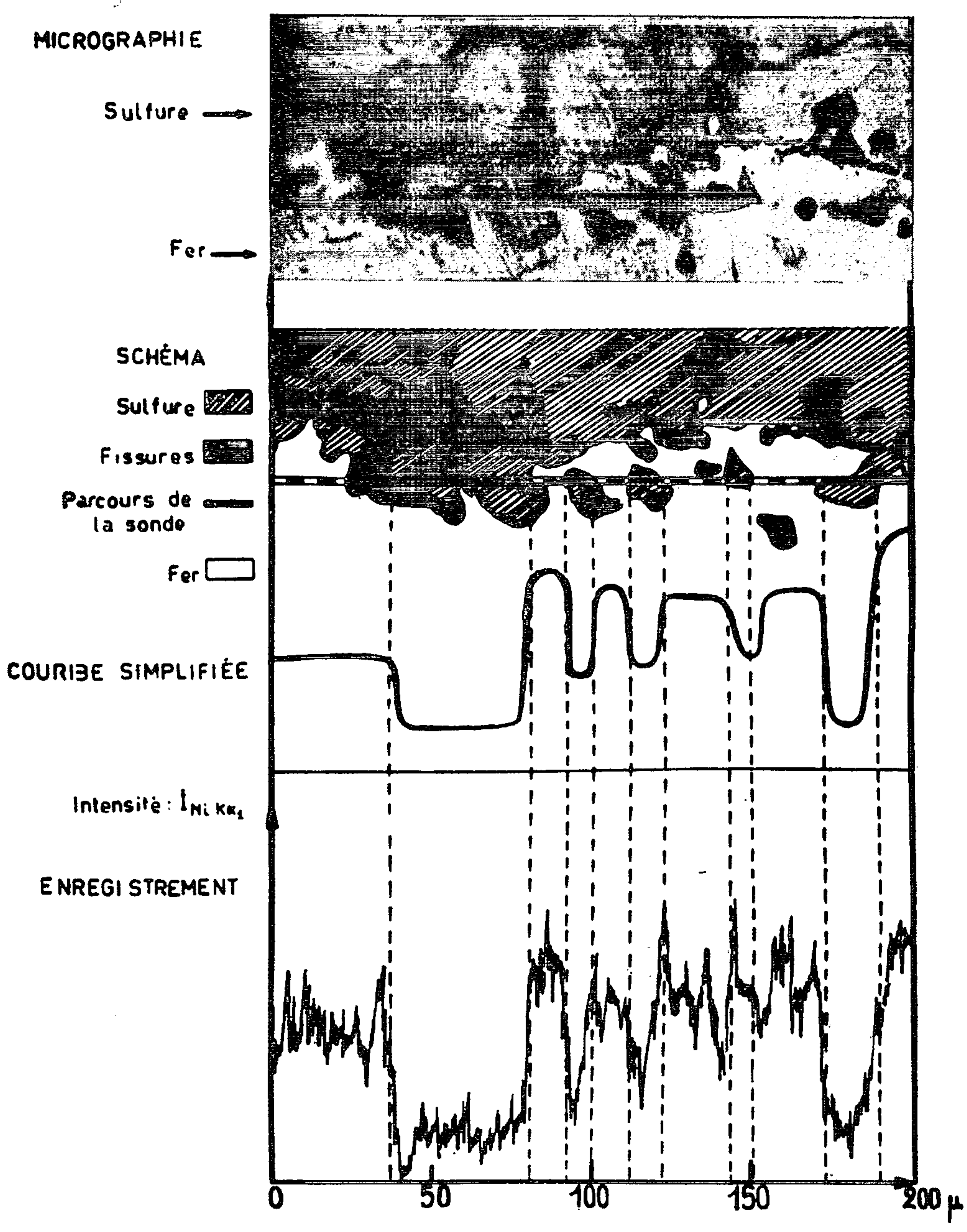



Fig. 1. — *De haut en bas sont représentés* : la micrographie de l'interface fer Armco-sulfure (G × 600); un schéma de cette même plage sur lequel est noté le parcours de la sonde; une courbe simplifiée de l'enregistrement du spectromètre; l'enregistrement lui-même : intensité du rayonnement du nickel le long de l'interface.

Un déplacement perpendiculaire à l'interface (*fig.* 2) nous permet ensuite de constater un enrichissement important de nickel dans le fer au voisinage de l'interface et dans une bande d'une cinquantaine de microns d'épaisseur.

Les mêmes essais répétés sur un fer pur de zone fondue n'ont pas donné de résultat. Si la ségrégation se produit de façon analogue, la teneur en impuretés au voisinage de l'interface n'est cependant pas suffisante pour qu'elles soient décelées par cette méthode.

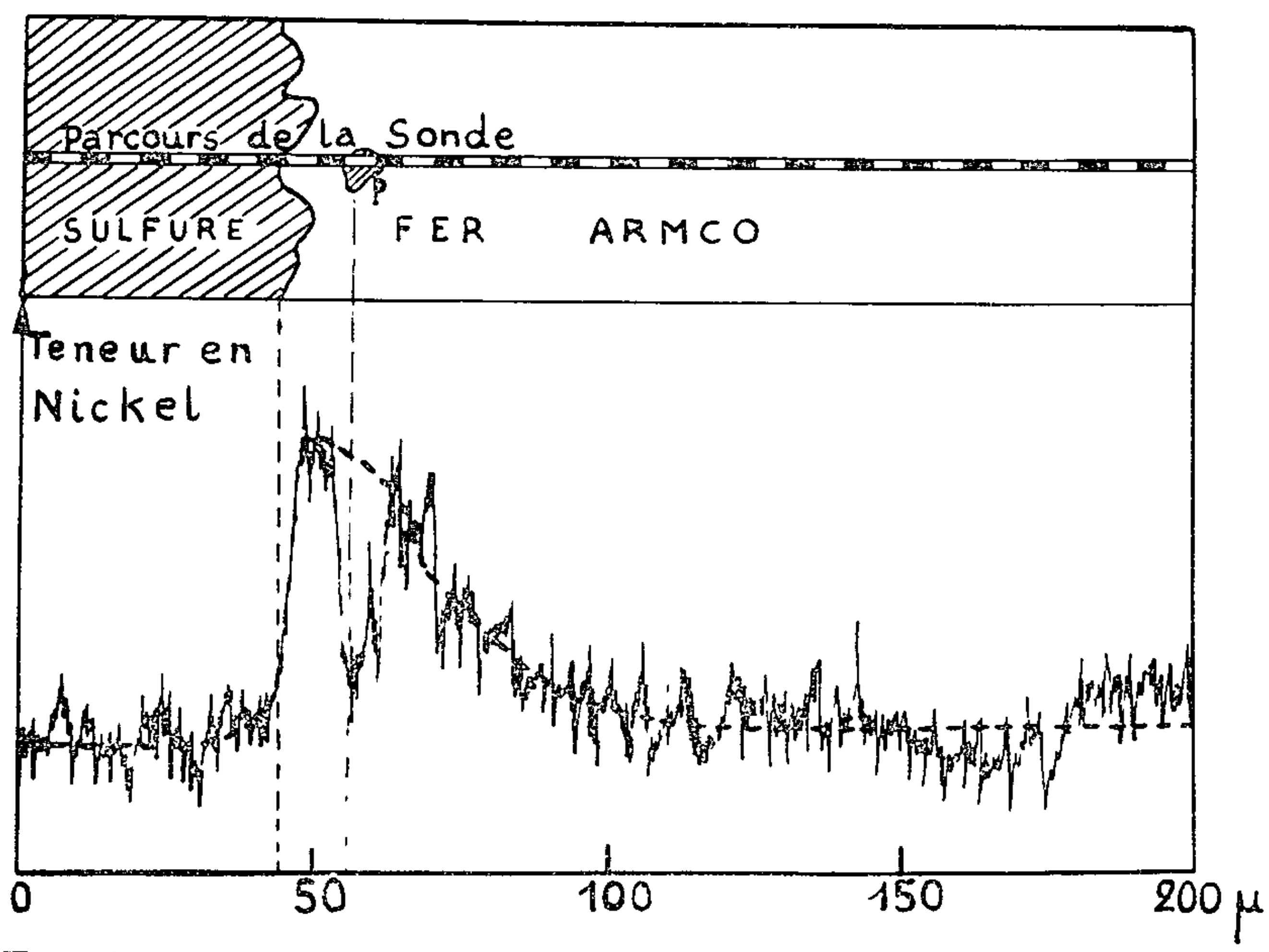



Fig. 2. — Enregistrement de l'intensité du rayonnement du nickel, pour un parcours de la sonde perpendiculaire à l'interface fer-sulfure. Nous constatons un enrichissement notable de nickel dans le fer au voisinage de l'interface; *p* représente un précipité de sulfure proche de l'interface.

*En conclusion*, une ségrégation importante du nickel a été révélée directement par le microanalyseur à sonde électronique dans la région du fer voisine de l'interface fer-sulfure d'un métal de pureté courante. On confirme ainsi le rôle important des impuretés métalliques dans le mécanisme de la formation des interfaces.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) F. Jamin-Changeart et Mme S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1798.

(2) J. Maldy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1500.

(3) F. Jamin-Changeart, Mme S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2604.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Conditions d'électrolyse du protoxyde de fer.* Note (*) de MM. **Philippe Desmarescaux** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une électrolyse de l'oxyde FeO placé entre deux plaques de platine a pu être réalisée dans des conditions bien définies : un dépôt de fer se forme sur la plaque cathodique tandis que le FeO se transforme en $Fe_3O_4$ dans la région anodique. Des conclusions importantes relatives à la protection contre l'oxydation peuvent être déduites de ces expériences.

Dans une étude précédente [(1), (2)], nous avons pu mettre en évidence un phénomène d'électrotransport dans l'oxyde FeO. En effet, lorsqu'un échantillon de cet oxyde placé entre deux plaques de fer est traversé à 1000°C par un courant électrique de 10 à 50 A/cm², on observe après quelques heures, un dépôt de fer sur la plaque cathodique et une dissolution de la plaque anodique. Ces effets s'expliquent en envisageant la conductibilité ionique : les ions $Fe^{++}$, sous l'action du champ électrique, se dirigent vers la plaque cathodique où, en contribuant à la conduction électrique, ils se transforment en atomes métalliques laissant à leur place dans le réseau de l'oxyde des lacunes de fer. Ces lacunes, inversement, se dirigent vers la plaque anodique constituée d'atomes métalliques de fer qui combleront ces lacunes par un mécanisme analogue à l'oxydation. Nous avions vu également (2) que pour des densités de courant inférieures à 50 A/cm² et avec une anode en platine aucun phénomène n'était observable.

Une étude aux rayons X nous permet maintenant de comprendre la raison pour laquelle dans ces conditions rien ne se produit. Dans nos expériences, nous utilisons un oxyde préparé par oxydation de plaquettes de fer, sous pression partielle d'oxygène. La composition de cette couche d'oxyde encore adhérente (de 1 mm d'épaisseur) déterminée par la mesure du paramètre cristallin est représentée par la courbe (I) (3). Si ce même échantillon, accolé à une plaque de platine est ensuite chauffé durant 7 h à 1000°C sous argon, il y aura homogénéisation de l'oxyde qui deviendra dans toute son épaisseur saturé en fer et nous obtenons alors la courbe (II). Si toutefois dans ces mêmes conditions, nous faisons passer un courant électrique continu de 50 A/cm² de façon à ce que la plaque de platine soit anodique, la mesure du paramètre cristallin fournit les résultats de la courbe (III). Nous voyons alors que le passage du courant provoque la formation d'un gradient de concentration chimique.

Si l'on considère un ion $Fe^{++}$, il sera soumis à deux forces :

— Force $F_1$ due au gradient de concentration chimique :

$$F_1 = \frac{1}{N}\frac{d\mu_{Fe}}{dx} = \frac{RT}{N}\frac{d\operatorname{Log} a_{Fe}}{dx};$$

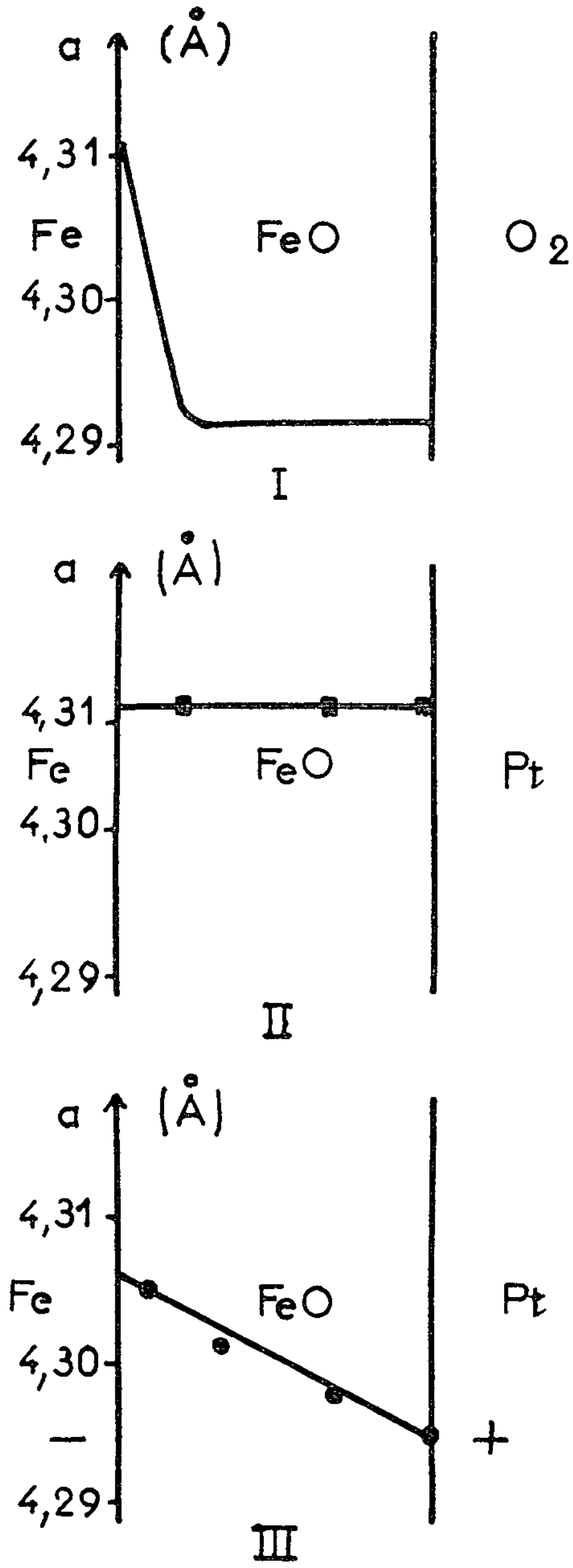



Fig. 1.

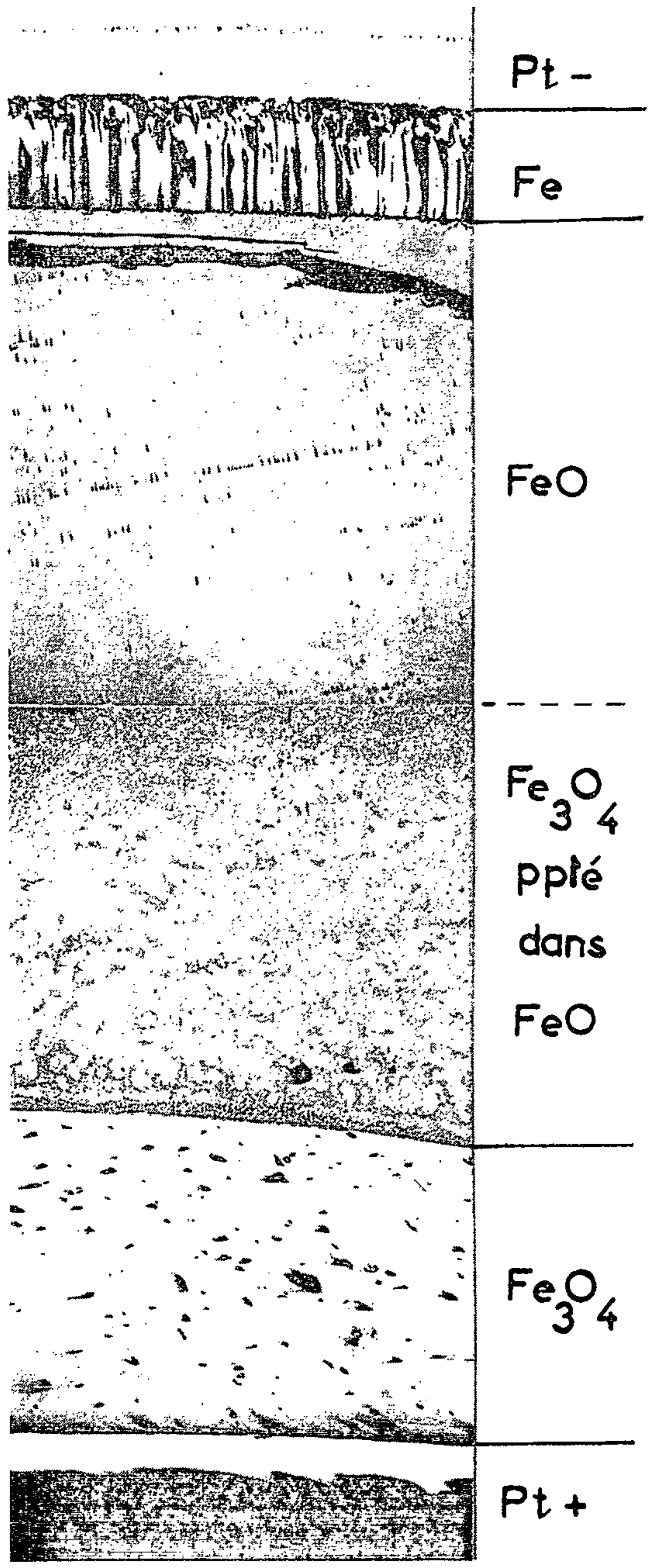



Fig. 2.

Fig. 1.

Courbe I : Composition du FeO après oxydation dans $H_2$—$H_2O$.

» II : Composition du même FeO accolé à une feuille de platine et recuit à 1000°C pendant 7 h.

» III : Échantillon traité de façon identique mais avec un courant de 50 A/cm².

Fig. 2. — Électrolyse à l'état solide d'un protoxyde de fer placé entre deux plaques de platine (G × 70). (La fissure s'est produite au cours du polissage.)

$\mu_{Fe}$, potentiel chimique;
$x$, épaisseur de la couche d'oxyde;
N, nombre d'Avogadro;
T, température absolue;
R, constante des gaz parfaits;
$a_{Fe}$, activité du fer [valeurs fournies par Darken et Gurry ([4])].

— Force $F_2$ d'origine électrique :

$$F_2 = ze.E = ze\frac{V}{l} = \frac{ze}{\sigma}D;$$

$z$, valence;
$e$, charge de l'électron;
E, champ électrique;
$\sigma$, conductibilité électrique;
D, densité de courant.

Dans notre cas particulier, avec 50 A/cm² et une épaisseur de 1 mm, un calcul approché nous donne

$$F_1 = 1{,}40.10^{-12} \text{ dynes},$$
$$F_2 = 1{,}30.10^{-12} \text{ dynes}.$$

Ces deux forces, agissant en sens inverse sur un ion $Fe^{++}$, sont donc trouvées égales en valeur absolue, avec une assez bonne approximation. Ce calcul nous montre que l'on aboutit à un état d'équilibre des ions, raison pour laquelle aucun phénomène d'électrolyse n'est visible.

Pour déplacer cet équilibre, il suffit d'avoir une force $F_2$ supérieure à la force $F_1$. Comme le terme $d \operatorname{Log} a_{Fe}$ a une valeur limitée pour un FeO en équilibre avec le fer et pour un FeO en équilibre avec $Fe_3O_4$, on peut, pour cela, soit augmenter la densité de courant, soit augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Nous avons pu nous placer expérimentalement dans de telles conditions. Ainsi, en utilisant des échantillons d'oxyde de 2 mm d'épaisseur, avec une densité de courant de 140 A/cm², par exemple, il est possible d'électrolyser du protoxyde de fer placé entre deux plaques de platine. Sur la figure 2, nous voyons un dépôt de fer sur la plaque cathodique et la formation de $Fe_3O_4$ a pu être mise en évidence dans la région anodique. Ce résultat peut s'expliquer ainsi : les ions $Fe^{++}$ se dirigent vers la plaque cathodique où, pour participer à la conduction, ils se transforment en atomes métalliques laissant à leur place dans le réseau de l'oxyde des lacunes de fer. Inversement ces lacunes de fer vont se concentrer dans la région anodique où leur sursaturation provoquera la formation de $Fe_3O_4$. La précipitation du $Fe_3O_4$ dans le FeO a dû se produire, comme dans le cas des couches d'oxydes formées à l'air ([5]), lors du refroidissement de l'oxyde.

*En conclusion*, nous pouvons dire que, de façon théorique, une protection contre la corrosion peut être obtenue par électrolyse d'une couche d'oxyde en contact avec le métal à protéger. Cependant, dans le cas particulier du fer, cette protection ne peut être envisagée de façon pratique par suite de la nécessité d'emploi de densités de courant et d'épaisseur d'oxydes trop importantes. C'est ce que Plessy et Le Boucher ([6]) ont montré, en étudiant de manière précise la cinétique d'oxydation sous courant. Il semble toutefois que dans le cas d'autres métaux plus favorables, cette méthode de protection puisse être appelée à un avenir prometteur.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) Ph. Desmarescaux et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5133.

([2]) Ph. Desmarescaux et P. Lacombe, Mémoires scientifiques de la *Revue de Métallurgie*, mars 1964 (sous presse).

([3]) R. Collongues, *Thèse*, Paris, 1957.

([4]) L. S. Darken et R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.

([5]) J. Paidassi, *Rev. Métall.*, 52, 1955, p. 869.

([6]) L. Plessy et B. Le Boucher, Communication privée.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Variation de la résistivité idéale de monocristaux de gallium en fonction de la température et écart à la règle de Matthiessen.* Note (*) de MM. **Robert Reich**, **Jacques Bonmarin** et **André Peyron**, présentée par M. Georges Chaudron.

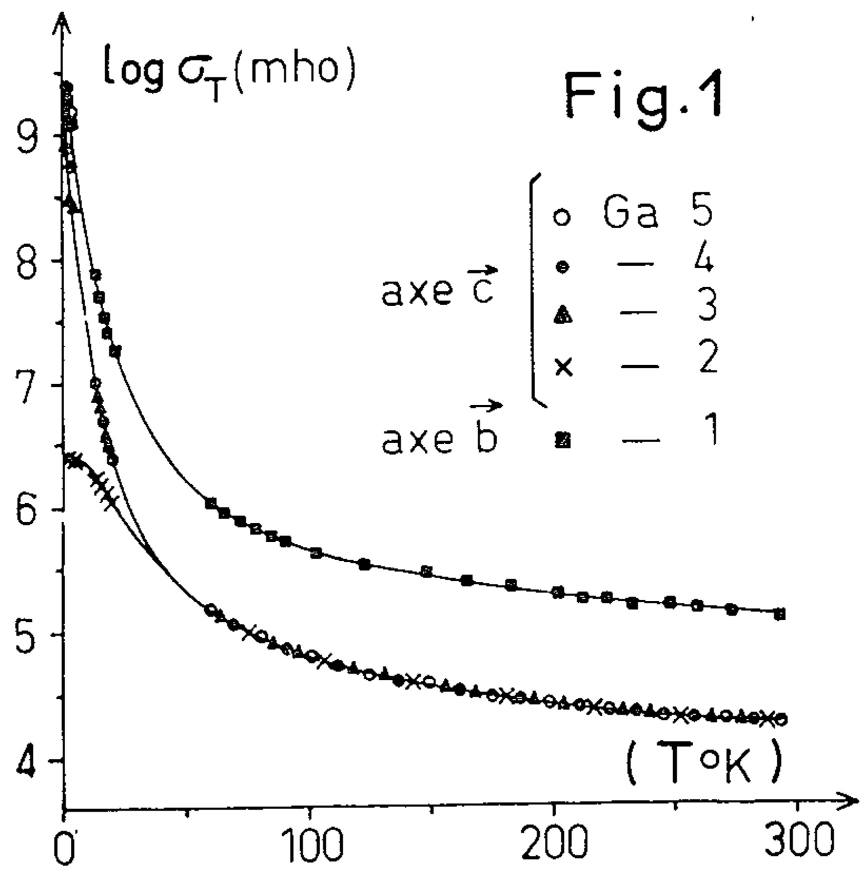
Les auteurs, en étudiant la résistivité idéale de monocristaux de gallium de différentes puretés, ont constaté que la règle de Matthiessen n'était pas suivie aux températures inférieures à 63°K. Ils ont montré, d'autre part, que l'écart à cette règle, dans le cas du métal le plus impur, croissait en fonction de la température, passant d'une valeur nulle au voisinage du zéro absolu jusqu'à un maximum aux environs de 38°K.

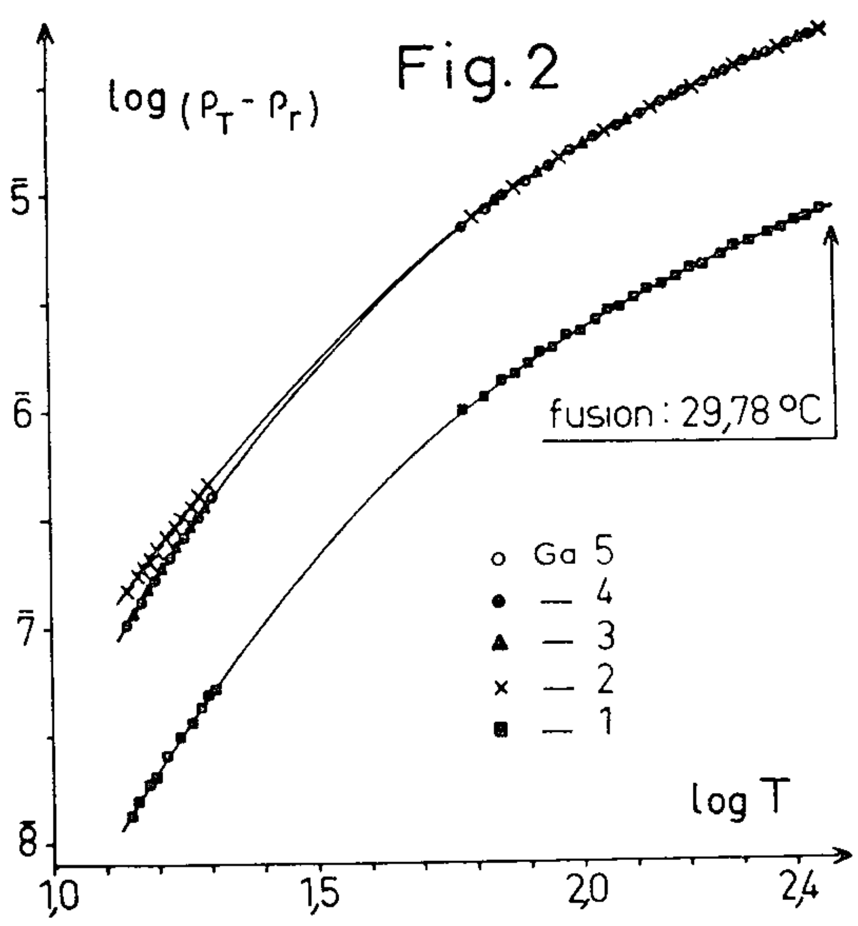
Nous avons montré dans une Note précédente ([1]), que la résistivité électrique d'échantillons de gallium de différentes puretés entre les températures de 1,5 et 13,81°K s'exprimait par une relation de la forme $\rho = \rho_{0^\circ K} + aT^2 + bT^5$. Cette étude a été poursuivie par la mesure de la résistivité de ces échantillons jusqu'à 293°K, c'est-à-dire au voisinage du point de fusion de ce métal : 29,8°C. La figure 1 et le tableau montrent que pour une direction cristallographique donnée, il faut atteindre la température d'ébullition de l'hydrogène liquide pour que le métal le plus impur ait une résistivité qui le distingue de celles des métaux les plus purs. Ce n'est d'ailleurs qu'à la température de l'hélium liquide qu'on voit se séparer de façon très nette les résistivités des différents échantillons, c'est ainsi qu'à la température de 4,2°K la résistivité du métal le plus pur Ga 5 (99,9996 %) est 500 fois plus faible que celle du métal le plus impur Ga 2 (99,82 %). Remarquons, d'autre part, que la résistivité résiduelle de l'échantillon Ga 5 ne représente que la 150 000^e^ partie de la valeur de sa résistivité mesurée à 0°C, ce qui montre que, dans le cas du gallium, la résistivité est essentiellement d'origine thermique jusqu'à de très basses températures, phénomène déjà constaté dans le cas de l'étain ([2]).

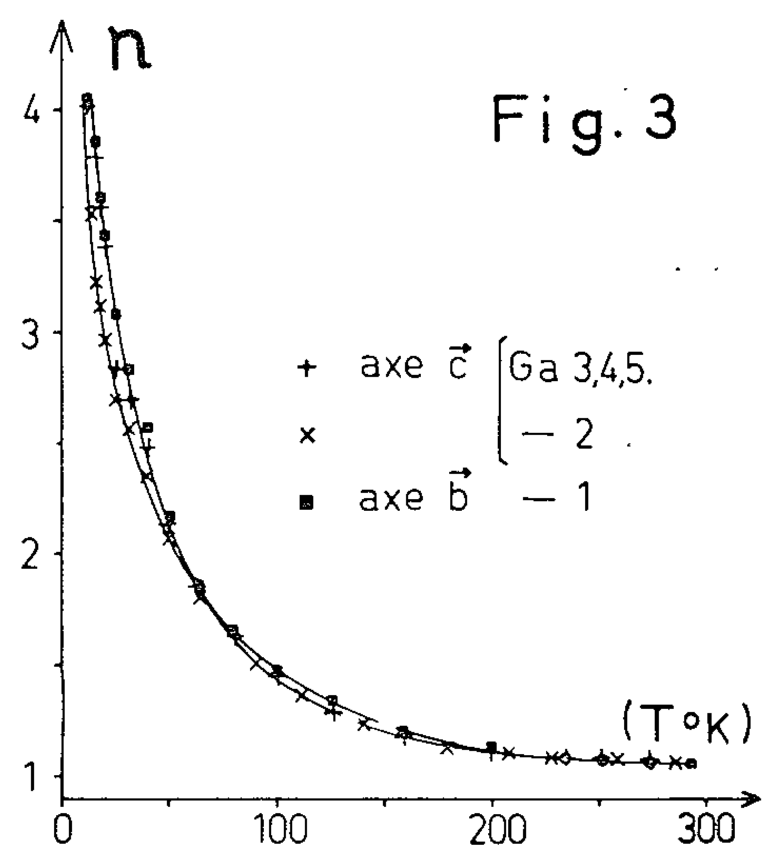
*Valeurs des résistivités à diverses températures des échantillons de gallium étudiés.*

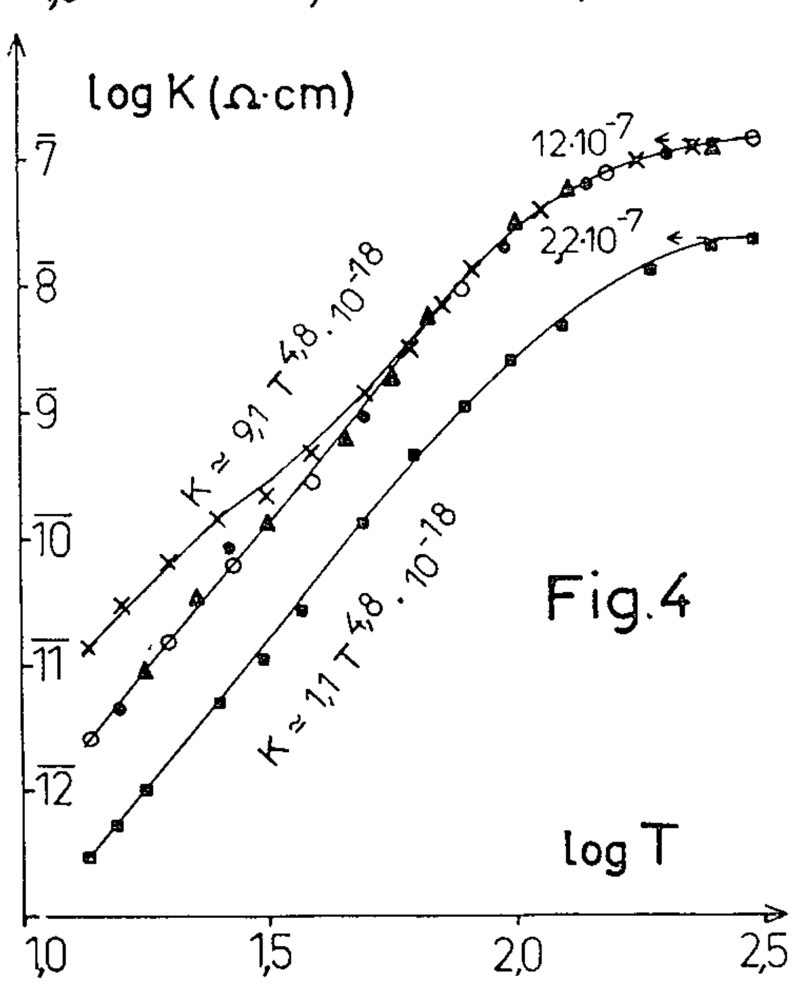
| | $\rho_{T^\circ K} \cdot 10^{10}\ \Omega.cm.$ | | | | $\rho_{T^\circ K} \cdot 10^{6}\ \Omega.cm.$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T (°K) | 0. | 4,2. | 13,8 | 20,3 | 77. | 90. | 273. | 293. |
| Ga 6 | 3,98 | 6,73 | – | – | 5,44 | – | 27,51 | – |
| Ga 7 | 8,02 | 10,66 | 414 | 1 597 | 4,19 | 5,38 | 21,27 | – |
| Ga 8 | 30,9 | 34,2 | 480 | 1 871 | 4,79 | 6,15 | 23,98 | – |
| Ga 5 | 3,72 | 8,08 | 980 | 3 971 | 10,54 | 13,54 | 52,21 | 55,86 |
| Ga 4 | 13,4 | 18,56 | 986 | 4 000 | 10,55 | 13,58 | 52,19 | 55,79 |
| Ga 3 A | 34,1 | 40,3 | 1 048 | 4 248 | 10,54 | 13,46 | 52,24 | 55,90 |
| Ga 3 B | 37,3 | 43,5 | 1 065 | 4 231 | 10,56 | 13,45 | 52,00 | 55,70 |
| Ga 2 | 4 040 | 4 051 | 5 420 | 8 736 | 11,05 | 13,94 | 52,13 | 55,78 |
| Ga 1 | 7,23 | 8,28 | 130 | 524 | 1,52 | 1,89 | 7,65 | 8,22 |

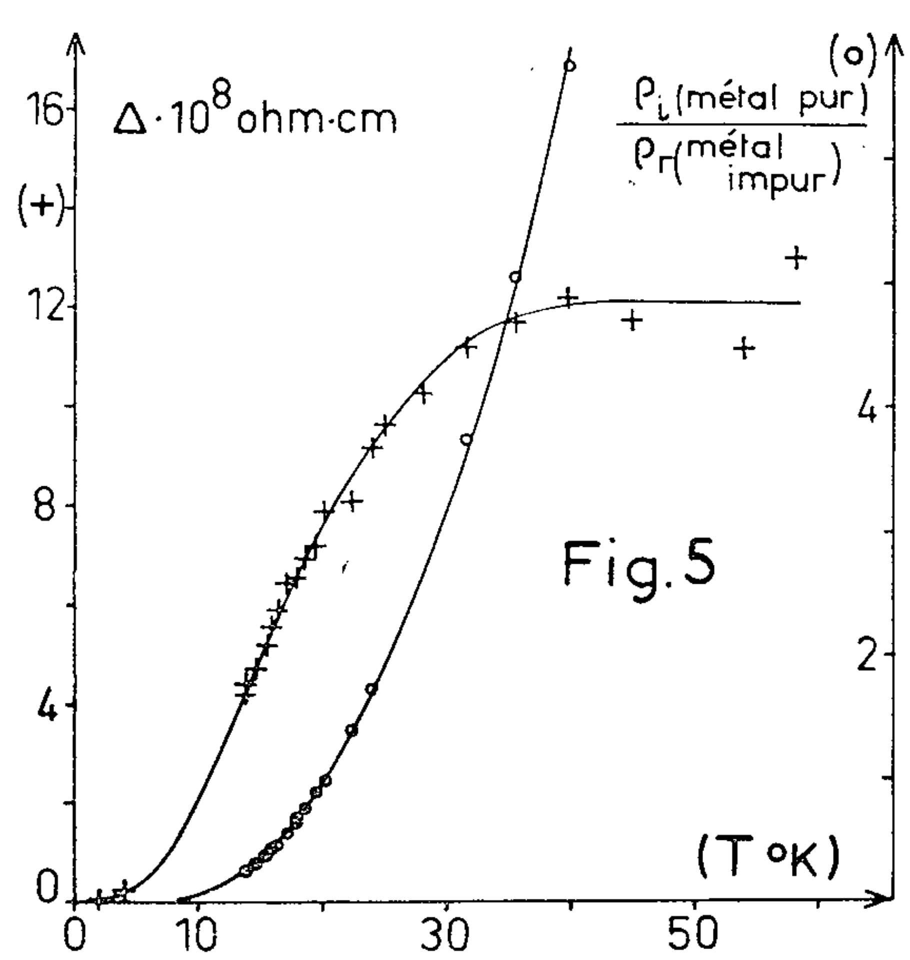
Nous avons déterminé la résistivité idéale de nos échantillons $\rho_i$ en retranchant la résistivité résiduelle $\rho_{0^\circ K}$ de la résistivité mesurée à la


log σ_T (mho)
Fig. 1
axe c⃗
o Ga 5
• — 4
▲ — 3
× — 2
axe b⃗
■ — 1
(T °K)


log (ρ_T - ρ_r)
Fig. 2
fusion : 29,78 °C
o Ga 5
• — 4
▲ — 3
× — 2
■ — 1
log T


n
Fig. 3
+ axe c⃗ Ga 3,4,5.
× — 2
■ axe b⃗ — 1
(T °K)


log K (Ω·cm)
12·10^-7
2,2·10^-7
K ≃ 9,1 T^4,8 . 10^-18
K ≃ 1,1 T^4,8 . 10^-18
Fig. 4
log T


Δ·10^8 ohm·cm
(+)
(o)
ρ_i (métal pur) / ρ_r (métal impur)
Fig. 5
(T °K)

température de T°K. Sur la figure 2 qui donne la variation des résistivités idéales en fonction de la température, nous pouvons constater que jusque vers 63°K les résistivités idéales des métaux les plus purs (Ga 3, Ga 4 et Ga 5) se distinguent de celle du métal le plus impur Ga 2, ce qui est en contradiction avec la règle de Matthiessen. Sur la figure 3 sont portées les valeurs de l'exposant $n$ de la résistivité idéale exprimée sous la forme $\rho_i = KT^n$. Nous pouvons constater que cet exposant varie assez peu avec la direction cristallographique, si l'on en juge d'après la comparaison des échantillons Ga 3 et Ga 1 respectivement d'axe $\vec{c}$ [001] et $\vec{b}$ [010] et de puretés voisines. Par contre, aux basses températures sa valeur dépend nettement du degré de pureté, c'est ainsi que pour deux cristaux d'axe [001], on trouve $n = 4{,}05$ pour Ga 5 de titre 99,9996 % et $n = 3{,}56$ pour Ga 2 de titre 99,82 % à la température de 13,81°K. Quant au coefficient K, la figure 4 montre que pour la direction cristallographique $\vec{c}$, sa valeur croît avec la teneur en impuretés et passe de $2{,}6.10^{-12}\ \Omega.\text{cm}$ pour les échantillons les plus purs à $12{,}5.10^{-12}\ \Omega.\text{cm}$ pour l'échantillon le plus impur Ga 2, à la température de 13,81°K. D'autre part, le coefficient K varie fortement avec l'orientation cristallographique, sa valeur pour l'axe $\vec{c}$ est 7 à 9 fois supérieure à celle relative à l'axe $\vec{b}$ selon la température et ce, pour une pureté similaire. La règle de Matthiessen ne s'avère donc valable, à moins de 1 % près, que pour des températures supérieures à $\theta_R/3$, en prenant pour la température de Debye $\theta_R$ une valeur de 220°K. Rappelons ici, que dans le cas de l'étain [2] et du béryllium [3], la validité de cette règle n'était vérifiée que pour des températures supérieures respectivement au 1/5 et au 1/6 de leur température de Debye.

Nous avons également étudié la variation de l'écart $\Delta$ (T) à la règle de Matthiessen en fonction de la température. Nous pouvons, en effet, écrire que la résistivité idéale d'un métal impur est égale à la somme de la résistivité idéale d'un métal rigoureusement pur et d'un écart $\Delta$ (T), c'est-à-dire que $\rho_i^{\text{impur}} = \rho_i^{\text{pur}} + \Delta(T)$. Pour les températures inférieures au point triple de l'hydrogène liquide, la loi de Masharov [4] donne une expression mathématique de cet écart. En effet, d'après cette loi, la résistivité idéale d'un métal impur présente par rapport à celle d'un métal dépourvu d'impuretés un excès de résistivité égal à $\Delta(T) = \beta_1 T^5 + \beta_2 T^2$. Si nous admettons que la valeur du coefficient $b$, de la relation $\rho = \rho_{0^\circ K} + aT^2 + bT^5$, a atteint sa valeur minimale pour l'échantillon Ga 5 qui ne contient que quatre parties par million d'impuretés (hypothèse plausible du fait de la faible variation du coefficient $b$ entre les échantillons Ga 4 et Ga 5), nous pouvons écrire que l'écart $\Delta(T) = [(b - 17.10^{-14})\, T^5 + aT^2]\ \Omega.\text{cm}$, pour un échantillon d'axe $\vec{c}$. Dans le domaine des températures supérieures à 13,81°K, nous n'étudierons que l'écart à la règle de Matthiessen relatif à l'échantillon le plus impur Ga 2. En effet, dans le domaine des

températures de l'hydrogène liquide, nous avons constaté que la résistivité idéale de cet échantillon valait 1,42 fois celle du métal le plus pur Ga 5 à 13,81°K et 1,18 fois, à 20,3°K, alors que les résistivités idéales des échantillons les plus purs Ga 4 et Ga 5 ont la même valeur, à la précision des mesures près (0,5 %), bien que leur teneur en impuretés soit dans un rapport 2,5. Ceci nous amène à penser que nous pouvons assimiler la résistivité idéale du gallium le plus pur Ga 5 à la résistivité idéale du solvant pur et l'écart à la règle de Matthiessen dans le cas de l'échantillon Ga 2 peut alors s'écrire $\Delta(T) = \rho_i(\text{Ga } 2) - \rho_i(\text{Ga } 5)$. Sur la figure 5, nous voyons que cet écart $\Delta(T)$, nul au zéro absolu, faible entre 1,5 et 4,2°K croît en fonction de la température pour atteindre une valeur maximale vers 38°K, lorsque le rapport $\rho_i^{\text{pur}}/\rho_r^{\text{impur}}$, c'est-à-dire $\rho_i(\text{Ga } 5)/\rho_{0^\circ\text{K}}(\text{Ga } 2)$, devient égal à 12. Ce maximum de $\Delta(T)$ en valeur absolue représente environ 4 % de la résistivité de l'échantillon de gallium impur Ga 2 ($\rho_{38^\circ\text{K}} = 325 \cdot 10^{-8}\ \Omega\text{.cm}$). Nous retrouvons ici un phénomène semblable à celui rencontré dans l'étude de l'étain [2] et qui se trouve en bon accord avec les travaux théoriques de Kohler [5].

*En conclusion*, nous pouvons dire que la règle de Matthiessen n'est applicable que lorsque l'écart maximal $\Delta(T)$ (atteint à 38°K) devient négligeable devant la résistivité idéale, c'est-à-dire pour les températures supérieures à environ 63°K.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) R. Reich, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2814.
(2) R. Reich et Vu Quang Kinh, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4432.
(3) R. Reich et Vu Quang Kinh, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5558.
(4) S. I. Masharov, *Fiz. Metal. Metalloved*, 13, n° 2, 1962, p. 166.
(5) M. Kohler, *Z. phys.*, 126, 1949, p. 495.

*(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.)*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Contribution à l'étude de l'équilibre thermodynamique des phases liquides dans le système aluminium-plomb-argent à* 1100°C. Note (*) de MM. **Étienne Bonnier**, **Pierre Desre**, **Ibrahim Ansara** et **François Vachet**, présentée par M. Georges Chaudron.

La section isotherme à 1100°C du diagramme d'équilibre des phases liquides du système (Al, Pb, Ag) est déterminée par prélèvement d'échantillons. Les conodes (1) établies permettent d'estimer l'activité de l'argent dans les alliages (Al, Ag), compte tenu des solubilités réciproques des métaux solvants et de leurs variations en fonction des teneurs en élément partagé.

Les seuls résultats disponibles concernant le système (Al, Pb, Ag) sont ceux de Lorenz et Erbe (2) qui, en 1929, ont proposé un tracé de la lacune de miscibilité à 1000°C restreignant considérablement le domaine des solutions homogènes.

La méthode expérimentale que nous avons adoptée est identique à celle que nous avons précédemment utilisée pour les systèmes métalliques (Al, Pb, Cu) et (Al, Bi, Cu) (3). Nous rappelons que les alliages sont placés dans un creuset de graphite et portés à 1100°C dans un four à résistance sous atmosphère d'argon purifié. Après établissement de l'équilibre qui nécessite un temps plus long que pour les alliages précédemment étudiés, les échantillons sont prélevés simultanément par dépression contrôlée, au moyen d'un tube bifilaire en silice dont une extrémité ne comporte plus, sur une longueur de 3 cm, qu'un seul canal.

Ces opérations effectuées à deux reprises après 24 et 30 h de décantation montrent qu'aucune variation de composition des phases n'est plus décelable. Un examen micrographique du lingot trempé permet, en outre, d'affirmer qu'il ne subsiste aucune inclusion d'une phase dans l'autre.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des solubilités réciproques de l'aluminium et du plomb dans l'alliage (Al, Pb) déterminées par différents auteurs et nous-mêmes.

| | Solubilité de Al dans Pb liquide. | | Solubilité de Pb dans Al liquide. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| T (°C). | Poids %. | Atome %. | Poids %. | Atome %. | |
| 1100 | 0,93 | 6,7 | – | – | Y. Dardel (4) |
| 1100 | – | – | 18 | 2,8 | W. Claus, I. Hermann (5) |
| 1125 | 2,79 | 17,54 | 18,87 | 2,91 | » » |
| 1100 | 1,57 | 10,85 | 18,45 | 2,86 | Présent travail |

Les figures 1 et 2 représentent les lacunes de miscibilité à 1100°C et les conodes correspondant aux essais effectués, tracées respectivement pour des compositions exprimées en poids % et en atome %.

Les points conjugués du diagramme établi permettent d'évaluer l'activité de l'argent dans les alliages liquides (Ag, Al) à partir des valeurs de l'activité de l'argent dans le plomb. Cette dernière a été déterminée par différents auteurs : Terpilowski ([6]) a effectué des mesures de forces électromotrices entre 700 et 1000°C, ainsi qu'Eremenko ([7]) entre 527

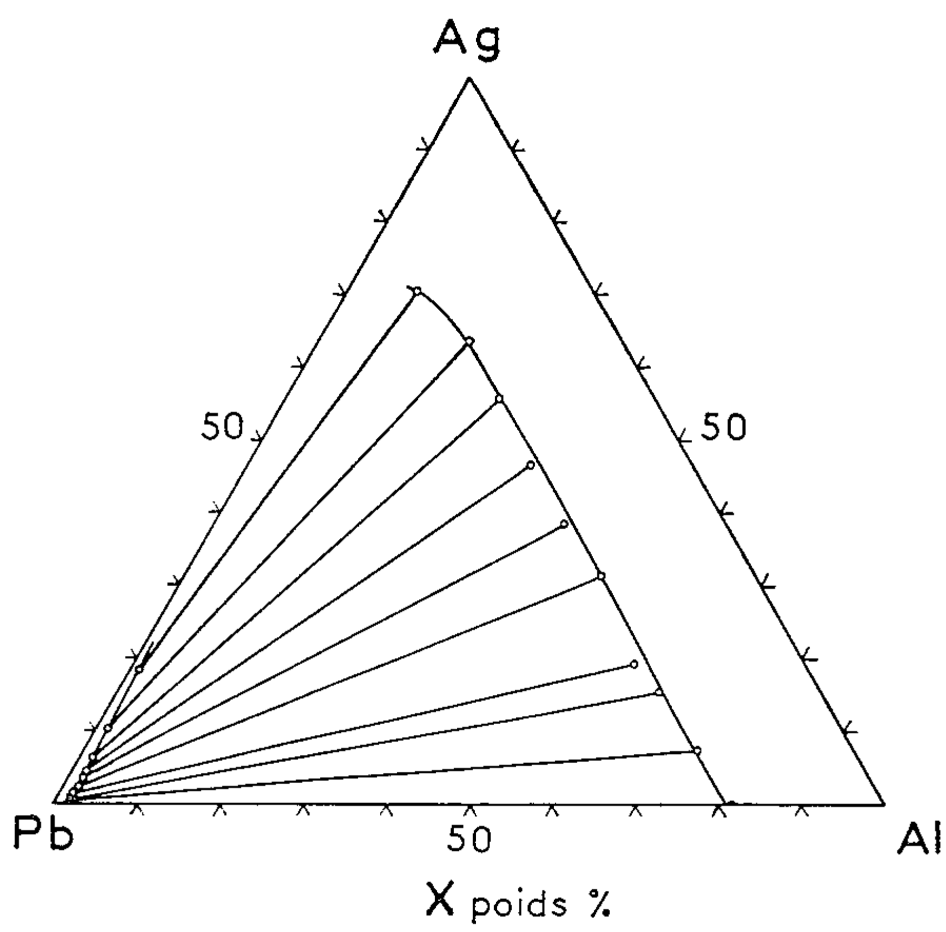



Fig. 1.

et 777°C; Aldred et Pratt ([8]), d'une part, Granowskaya et Lyubimov ([9]), d'autre part, ont effectué des mesures de tension de vapeur respectivement de 627 à 797°C et de 927 à 1085°C. Les valeurs de l'activité de l'argent calculées à 1100°C à partir de ces mesures ne sont pas cohérentes.

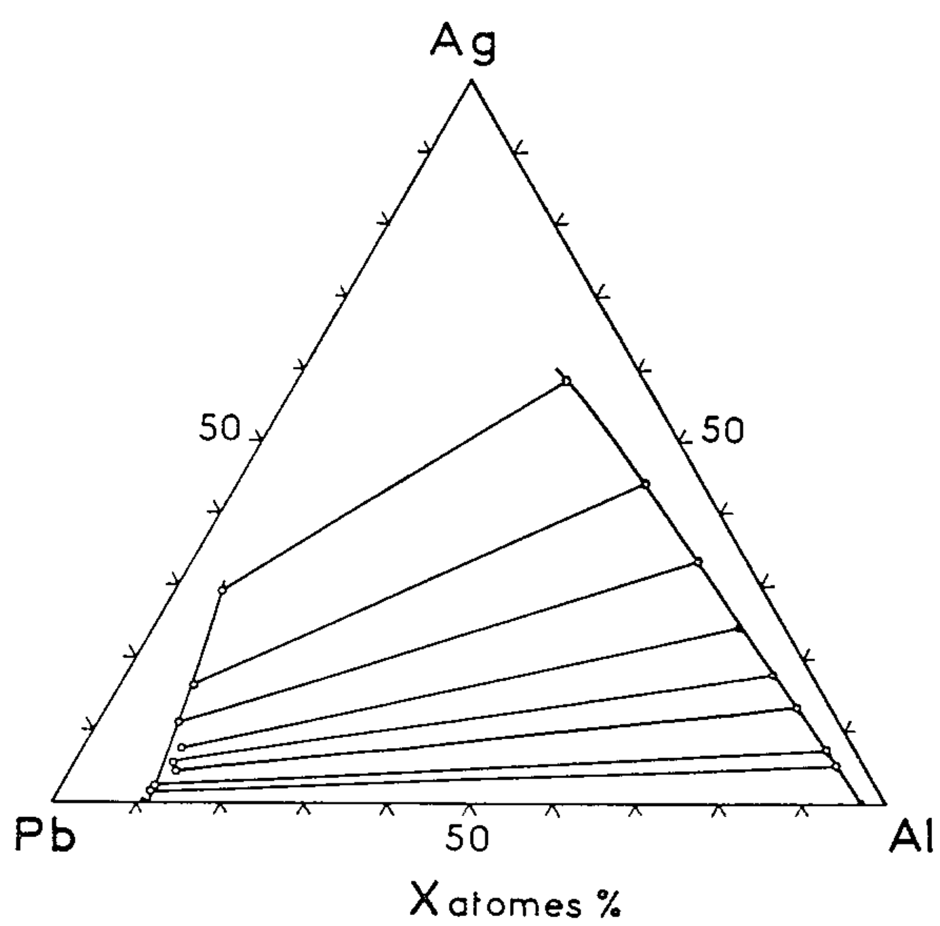



Fig. 2.

Par contre, le très bon accord entre les données calculées d'après le diagramme de phases par Block-Bolten d'une part, et les valeurs expérimentales de Terpilowski d'autre part, a déterminé notre choix en faveur de ces dernières.

L'existence de solubilités réciproques non négligeables des métaux solvants, rendant ternaires les phases en équilibre, nécessite un calcul correctif pour déterminer l'activité de l'argent dans les alliages (Ag, Al).

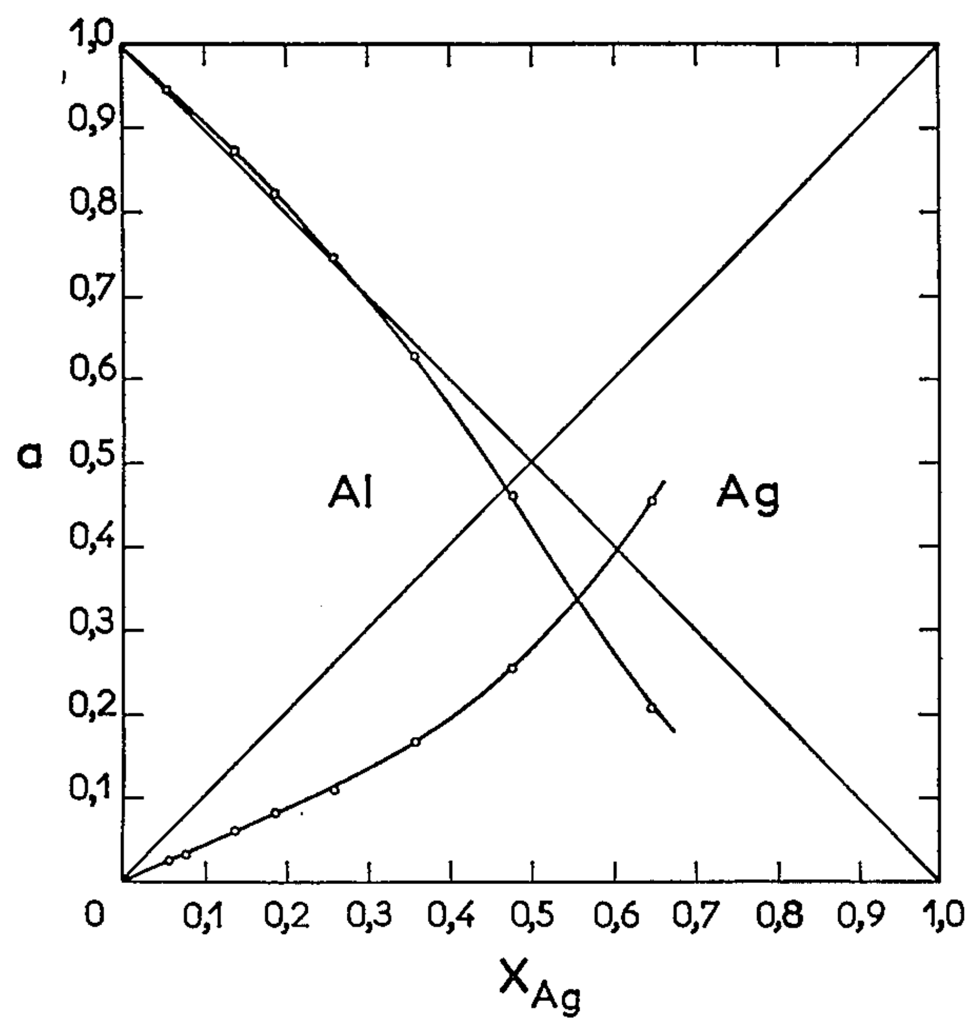



Fig. 3.

Le principe du calcul a été exposé dans une Note précédente [3]; il conduit à la relation

$$\ln \gamma_{Ag_{(Ag, Al)}} = \ln \gamma_{Ag_{(Ag, Pb)}} - \frac{\rho x_{Al}^{\beta}}{RT} \left[ \frac{\mu - \nu - \lambda}{1 + \rho} + \frac{2 \nu \rho}{(1 + \rho)^2} \right] + \frac{\rho' x_{Pb}^{\alpha}}{RT} \left[ \frac{\mu - \nu - \lambda}{1 + \rho'} + \frac{2 \lambda \rho'}{(1 + \rho')^2} \right] + \ln \frac{x_{Ag}^{\beta}}{x_{Ag}^{\alpha}},$$

$\alpha$, solvant aluminium;

$\beta$, solvant plomb.

Les paramètres $\lambda$, $\mu$, $\nu$ sont évalués à partir des données thermodynamiques existantes.

La figure 3 représente l'activité de l'argent ainsi calculée et l'activité de l'aluminium déduite de celle-ci par application de la loi de Gibbs-Duhem.

Cette étude apporte donc une contribution à la connaissance du diagramme d'équilibre des phases liquides du système (Al, Pb, Ag) et, compte tenu de la dispersion des données expérimentales concernant le système binaire (Ag, Pb), l'estimation que nous jugeons la plus valable de l'activité des constituants dans les alliages liquides (Ag, Al).

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) Ce terme désigne ici la ligne droite joignant deux points conjugués des diagrammes isothermes.

(2) R. LORENZ et P. ERBE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 183, 1929, p. 311-339.

(3) E. BONNIER, P. DESRÉ et I. ANSARA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1524.

(4) Y. DARDEL, *Z. Met.*, 39, 1948, p. 214.

(5) W. CLAUS et I. HERMANN, *Metallwirtschaft*, 18, 1939, p. 957-960.

(6) J. TERPILOWSKI, *Arch. hutn.*, 2, n° 4, 1957, p. 289-304.

(7) V. N. EREMENKO, *Ukrain Khim. Zhur.*, 23, n° 1, 1957, p. 6-12.

(8) A. T. ALDRED et J. N. PRATT, *Trans. Far. Soc.*, 57, n° 4, 1961, p. 611-618.

(9) A. A. GRANOWSKAYA et A. P. LYUBIMOV, *Zhur. Fiz. Khimii*, 27, 1953, p. 1437.

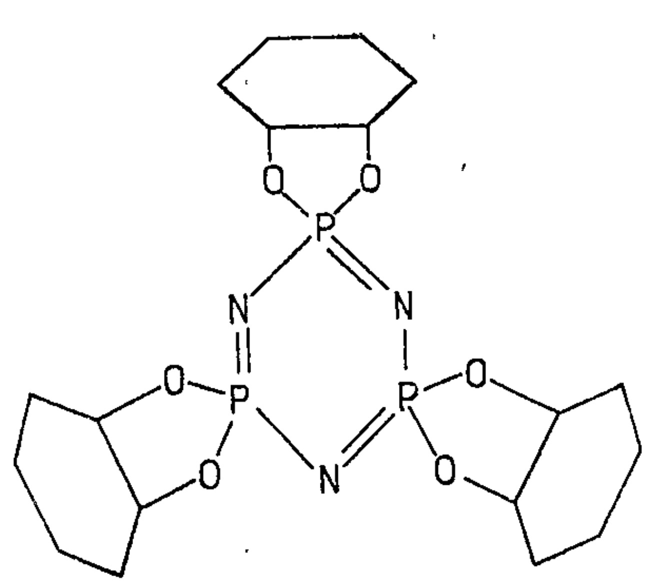
*(École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble.)*

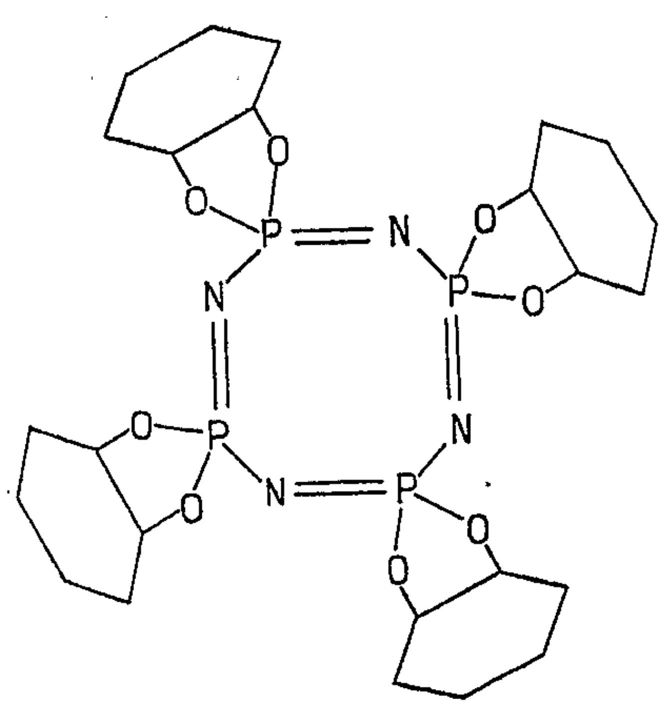
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Produits de l'action des chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère sur la pyrocatéchine et sur quelques autres substances* [1]. Note (*) de MM. **Jacques Parrod** et **René Pornin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère réagissent sur la pyrocatéchine, en présence de pyridine, ou sur le pyrocatéchinate disodique, dispersé dans le xylène, en donnant respectivement le tri- et le tétrapyrocatéchophosphazène. Ces composés se polymérisent lorsqu'on les chauffe au-dessus de leur point de fusion, à l'abri de l'oxygène. Les propriétés « oxydantes » des chlorures de phosphonitrile sont également signalées.

Au cours de ces dernières années, l'étude de l'action de toutes sortes de composés organiques sur les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère a fait l'objet d'un nombre considérable de publications, et surtout de dépôts de brevets. Cependant, à de rares exceptions près, les composés obtenus, décrits de façon sommaire, ne sont probablement que des mélanges.

En employant comme réactif organique la pyrocatéchine, nous sommes parvenus à isoler avec de bons rendements, respectivement les tri- et tétrapyrocatéchophosphazène, dans lesquels chaque atome de phosphore du cycle initial contribue à la fermeture d'un nouveau cycle, avec les deux oxygènes de l'orthodiphénol.





Pour préparer le tripyrocatéchophosphazène, on dissout 348 g de chlorure de phosphonitrile trimère (1 mol-g), dans 2 500 cm³ de pyridine anhydre, contenus dans un ballon à trois tubulures, muni d'un dispositif d'agitation et d'une ampoule à brome, cela à —10° environ. La température étant maintenue entre — 8 et —12°, on ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution de 440 g de pyrocatéchine (4 mol-g) dans 600 cm³ de pyridine. Cette opération dure 1 h 30 mn; à la fin, la solution jaune clair se trouble lentement, et des cristaux se déposent. Après 36 h à —10°, le volume

de ces derniers n'augmente plus. On refroidit jusqu'à — 35° et on filtre sur verre fritté, en vérifiant que la température reste inférieure à —10°.

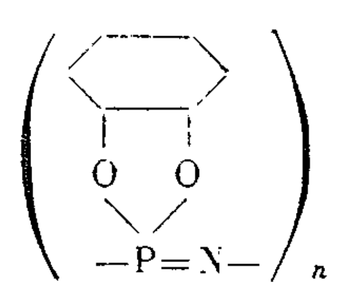
Les cristaux sont ensuite lavés à l'eau, à l'acide chlorhydrique dilué, puis de nouveau à l'eau, ce qui élimine le chlorhydrate de pyridine; puis on extrait par le toluène, dans un Kumagawa; les cristaux qui se déposent dans le ballon sont essorés, purifiés par cristallisation dans la pyridine, et enfin séchés à 120° dans le vide. Le rendement atteint 85 % de la quantité théorique.

Une variante de ce procédé consiste à traiter le chlorure de phosphonitrile trimère, dissous dans le xylène, par le pyrocatéchinate disodique, sans addition de pyridine. Les opérations suivantes sont alors semblables à celles qui viennent d'être décrites.

Le tripyrocatéchophosphazène se présente sous forme d'aiguilles incolores, F 238°.

Il est soluble dans le benzène, la pyridine, la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde à chaud, insoluble ou très peu soluble dans les autres solvants usuels.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, même pendant plusieurs heures, dans un tube scellé, préalablement purgé d'air par l'action du vide de la trompe à vapeur de mercure, alternant à plusieurs reprises avec un remplissage par de l'azote pur, il reste incolore, et après refroidissement se solidifie à nouveau. Pulvérisé et épuisé par le benzène, il laisse un résidu, qui ne se dissout plus que dans la pyridine, et constitue un pyrocatéchophosphazène polymère, dont l'étude physicochimique précise est en cours.




Le rendement en polymère varie avec la température et la durée du chauffage, comme il ressort du tableau ci-dessous :

| Durée de chauffage (h). | % polymérisé. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 250°. | 270°. | 300°. | 320°. | 340°. |
| 1 | 35 | 35 | 48 | - | - |
| 3 | 52 | - | 58 | 55 | - |
| 7 | 49 | 59 | 63 | - | 87 |
| 24 | 52 | 59 | - | 64 | - |
| 48 | 54 | 57 | 60 | - | - |

Une autre propriété remarquable du tripyrocatéchophosphazène est son oxydation par l'air, au cours d'une ébullition prolongée, en solution à 5 % dans la diméthylformamide. Une coloration rouge se développe alors, identique à celle que prend, dans les mêmes conditions, une solution de la quantité équivalente de pyrocatéchine, et de même intensité.

Le chlorure de phosphonitrile tétramère, traité comme le trimère, fournit le tétrapyrocatéchophosphazène, aiguilles incolores, F 251°, dont les propriétés sont analogues à celles qui viennent d'être décrites pour le tripyrocatéchophosphazène.

Des essais de condensation des chlorures de phosphonitriles avec d'autres mono- et diphénols, des alcools, des amines, ne nous ont pas jusqu'ici permis d'isoler des composés définis.

Signalons également que, par ébullition prolongée d'une solution d'un chlorure de phosphonitrile (11,6 g) et d'iodure de potassium (31 g) dans l'acétone (250 $cm^3$), celle-ci devient très brune en raison de la formation d'une quantité importante d'iode. Ceci montre que les atomes de chlore fixés sur le phosphore sont « oxydants », et explique le fait surprenant que les chlorures de phosphonitrile réagissent sur certaines amines comme la chloraniline, et surtout l'orthophénylènediamine, en donnant des produits très fortement colorés, même à l'abri de l'air.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) Document retiré du pli cacheté, n° 14.368, déposé le 25 février 1963 ouvert à la demande des auteurs le 17 février 1964.

*(Centre de recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure des composés d'oxydes de terres rares et de manganèse de formule* $TMn_2O_5$. Note (*) de Mme **Simone Quezel-Ambrunaz**, MM. **Félix Bertaut** et **Georges Buisson**, transmise par M. Louis Néel.

Les composés $TMn_2O_5$ ou $T_2O_3.Mn_2O_3.2MnO_2$ cristallisent dans le groupe orthorhombique P *bam*. La terre rare T a une coordinence 9. La figure de coordination de $Mn^{3+}$ est un octaèdre et celle de $Mn^{3+}$ une pyramide à base carrée.

Une étude systématique des combinaisons d'oxydes de terres rares et de manganèse nous a permis de mettre en évidence un nouveau composé de formule $TMn_2O_5$ où T est une terre rare (T = La jusqu'à Lu). Nous décrivons dans cette Note sa structure cristallographique.

Les oxydes de $Mn_2O_3$ et de $T_2O_3$ (T = terre rare), préparés par décomposition de leurs nitrates, sont dissous dans la proportion Mn/T = 2/1 dans un solvant anorganique approprié vers 1000°C. On a pu isoler des monocristaux et mesurer les paramètres orthorhombiques qui, pour T = Ho, sont $a_0 = 7{,}36 \pm 0{,}01$ Å, $b_0 = 8{,}49 \pm 0{,}01$ Å, $c_0 = 5{,}69 \pm 0{,}01$ Å. Des règles d'extinction observées — $0kl$ n'existe qu'avec $k$ pair, $h\,0\,l$ n'existe qu'avec $h$ pair — on déduit comme groupes les plus probables P *bam*-($D_{2h}^9$) et P *ba*-($C_{2v}^8$). L'absence de ferroélectricité à l'ambiante (expérience faite par M. Peuzin du C. E. N. de Grenoble) nous a fait adopter le groupe P *bam*. Le volume observé de 336 Å$^3$ par maille et la comparaison avec les volumes moléculaires connus $v(Ho_2O_3) = 74$ Å$^3$ et $v(Mn_2O_3) = 52$ Å$^3$ suggèrent que la maille contienne $4\,Mn_2O_3$ et $2\,Ho_2O_3$, conclusion que l'analyse structurale confirme en ce qui concerne les cations, mais modifie légèrement quant au nombre d'ions d'oxygène.

Les intensités de réflexion obtenues à la chambre de Weissenberg ont été estimées visuellement. A cause de la petitesse du cristal utilisé (aiguille d'un diamètre de 0,05 mm), on n'a pas apporté de correction d'absorption. Pour déterminer les signes des facteurs de structure, on a appliqué deux méthodes :

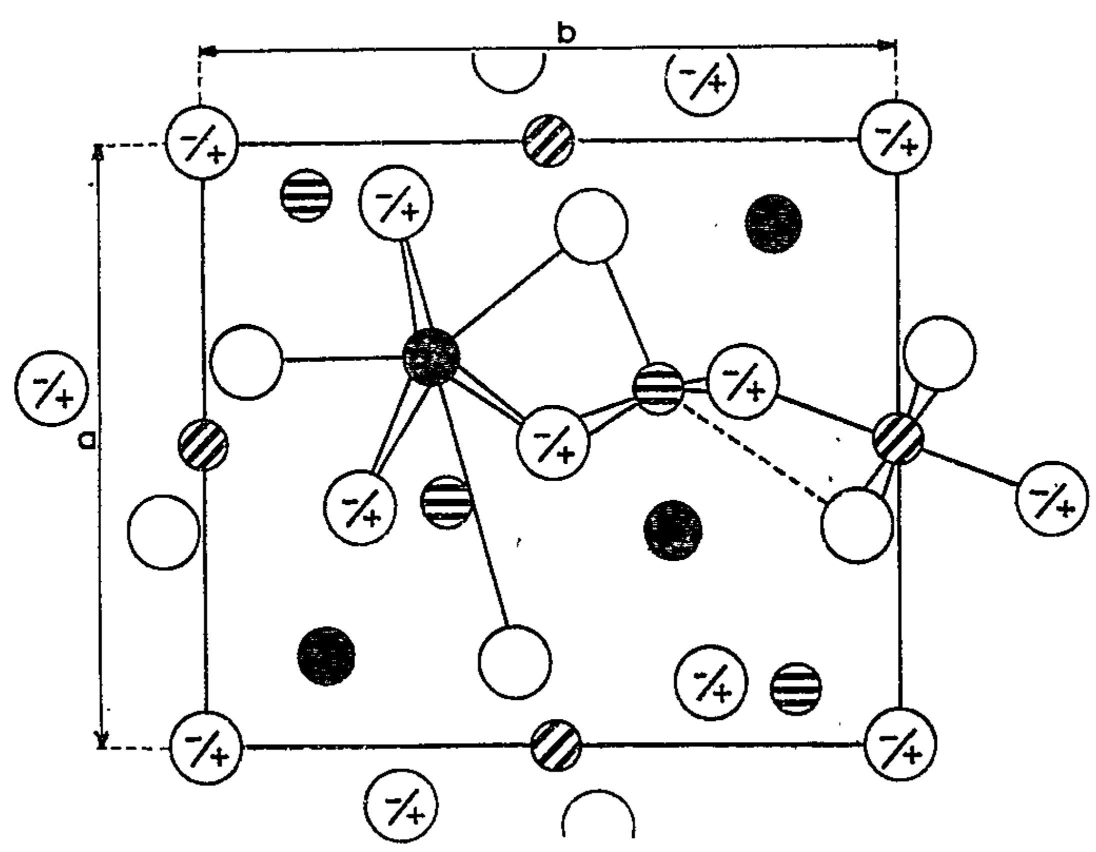
*a.* celle de l'atome lourd Ho dont la position avait été déterminée par la technique des diagrammes de Patterson symétrisés [1];

*b.* la méthode statistique des signes relatifs [2], utilisant les réflexions des strates ($hk\,0$) et ($hk\,1$).

Dans les sections de Fourier de la densité électronique $\rho(x, y, 0)$, $\rho(x, y, 1/4)$ et $\rho(x, y, 1/2)$, obtenues au photosommateur de von Eller avec une soixantaine des facteurs de structure, les cations apparaissent clairement dans les positions suivantes : Ho en $4\,g$, $Mn_I$ en $4\,h$, $Mn_{II}$ en $4\,f$. On reconnaît également autour des positions de $Mn_{II}$ en $4\,f$, situés sur les axes binaires, une coordination octaédrique d'atomes d'oxygène assez diffus. Cela permet déjà de localiser 16 atomes d'oxygène dans la maille (en $8\,i$, $4\,h$ et $4\,g$). Des considérations stériques demandent alors la présence

de 4 atomes d'oxygène supplémentaires, placés en 4 *e* de sorte que la formule explicite devient $T_2O_3.Mn_2O_3.2\,MnO_2$. La maille contient donc quatre unités de la formule $TMn_2O_5$. La présence de manganèse tétravalent a été étayée par les expériences suivantes. A haute température on détruit le composé avec formation de $MnHoO_3$ hexagonal ([4]) et de $Mn_3O_4$. De plus, nous avons réalisé la substitution isomorphe $TiO_2 \rightarrow MnO_2$ qui se fait avec une légère variation de la maille.

L'influence des atomes d'oxygène est sensible. Alors que le facteur de confiance R est de 0,30 en tenant compte des seuls cations, il tombe à 0,13 lorsqu'on tient compte des anions. Les positions approximatives décrites




Projection selon l'axe *c* de la structure de $TMn_2O_5$.

L'origine est au centre de la maille encadrée. Les cercles vides correspondent aux atomes d'oxygène en $z = 0$ et $z = 1/2$. Les cercles marqués —/+ aux atomes d'oxygène en $z = \pm 1/4$. Les cercles pleins à la terre rare T en $z = 0$. Les cercles à hachures horizontales aux atomes de manganèse $Mn_I$, $z = 1/2$. Les cercles à hachures obliques aux atomes de manganèse $Mn_{II}$ en $z = \pm 1/4$.

Des figures de coordination de T, $Mn_I$ et $Mn_{II}$ sont indiquées sur la figure.

dans le groupe P *bam* sont les suivantes : Ho en 4 *g*, $x = 0,143$, $y = 0,172$; $Mn_I$ en 4 *h*, $x = 0,090$, $y = -0,152$; $Mn_{II}$ en 4 *f*, $z = \pm 0,250$; $O_I$ en 8 *i*, $x = 0,10$, $y = -0,28$, $z = 0,25$; $O_{II}$ en 4 *g*, $x = 0,14$, $y = 0,44$; $O_{III}$ en 4 *h*, $x = 0,14$, $y = 0,44$; $O_{IV}$ en 4 *e*, $z = 0,25$ (précision $\pm$ 0,005 pour les cations, $\pm$ 0,01 pour les anions).

Dans la structure la terre rare possède un voisinage de 9 atomes dont 6 sont placés aux sommets d'un prisme droit à base triangulaire; les trois autres se trouvent sur un triangle à la même cote que la terre rare, les liaisons T—O traversant les milieux des faces verticales du prisme. Toutefois, l'un des trois derniers atomes se trouve bien plus éloigné ($\sim$ 3,8 Å) que les autres ($\sim$ 2,37 Å). Une telle coordination est observée dans les ennéahydrates des sulfates des terres rares ([5]) autour de la terre rare, dans

$Fe_2O_3.2\,CaO$ autour de Ca (3) et dans l'ion complexe $ReH_9^{2-}$ (6). $Mn_{II}$ a une coordination octaédrique. $Mn_I$ se trouve dans une pyramide à base carrée. A cette coordinence 5 on peut associer un sixième ion oxygène, mais situé à une distance bien plus grande (2,9 Å). Un tel voisinage n'a pas encore été signalé pour Mn, mais est bien connu dans $V_2O_5$ (7) et dans $K_3V_5O_{14}$ autour de $V^{5+}$ (8) et aussi dans $MoO_3$ (9). La figure montre la structure en projection selon l'axe *c*.

Bien que les paramètres atomiques donnés ici soient provisoires, les distances moyennes Mn—O dans leurs polyèdres de coordination permettent d'inférer que Mn est tétravalent dans la position octaédrique (Mn—O moyen = 1,86 Å) et trivalent dans la pyramide (Mn—O moyen = 1,93 Å).

Un raffinement des paramètres, une étude des propriétés magnétiques et de la structure magnétique par diffraction neutronique ainsi que des études de substitution chimique ($MO_2 \rightarrow MnO_2$ et autres) sont en cours. Nous publierons ailleurs les paramètres des mailles de la série $TMn_2O_5$.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) R. Gay et J. Clastre, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1876; *Bull. Soc. Min. Crist.*, 73, 1950, p. 202; E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1320; *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 75, 1952, p. 401.

(2) E. F. Bertaut, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 79, 1956, p. 392-407; E. F. Bertaut, P. Blum et G. Magnano, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 79, 1956, p. 536.

(3) E. F. Bertaut, P. Blum et A. Sagnières, *Acta Cryst.*, 126, 1959, p. 149.

(4) H. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaut et F. Forrat, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 957.

(5) E. B. Hunt, R. E. Rundle et A. J. Stosick, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 106.

(6) S. C. Abrahams, cf. abstr. *Solid State Communications*, 2, 1964, p. 25 (*J. Phys. Rad.*, 1964) (sous presse); *Colloque international de Diffraction de neutrons*, Grenoble, septembre 1963.

(7) A. Bystrom, K. A. Wilhelmi et O. Brotzen, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 1119; H. G. Bachmann, F. R. Ahmed et W. H. Barnes, *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 110.

(8) A. M. Bystrom et T. E. Evans, *J. Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 377.

(9) L. Kihlborg, *Ark. for Kemi*, 21, 1963, p. 357.

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal de Grenoble.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'hydrolyse du sulfate ferrique à 100°*. Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Eugène Quéméneur**, présentée par M. Paul Pascal.

L'hydrolyse du sulfate ferrique à 100° a été étudiée en vase clos et en vase ouvert. La composition chimique des phases solides et liquides a été déterminée suivant la méthode des restes. En outre, les sels basiques ont été caractérisés par leurs équidistances réticulaires et les solutions par mesure de pH.

Les solutions de sulfate ferrique neutre, titrant moins de 0,575 mole pour 1000 g, précipitent lorsqu'on élève leur température. Les équilibres ont été réalisés en vase clos et étudiés au bout de trois semaines.

L'examen rœntgénographique des phases solides a été effectué par transmission à l'aide du rayonnement monochromatique $K_\alpha$ du cobalt. Les précipités, isolés par filtration, lavage à l'alcool et dessiccation à l'air, ont été analysés après transformation du fer en oxyde ferrique et des radicaux sulfuriques en sulfate de baryum. L'eau a été dosée par différence. La méthode des restes a par ailleurs été appliquée en utilisant les mêmes procédés analytiques.

Les résultats obtenus à 100° sont représentés sur la figure 1. Les équilibres établis à partir de solutions initiales de sel neutre, de concentrations comprises entre 0,115 et 0,575 mole pour 1000 g, conduisent à des solutions finales titrant pour 1000 g, 0,22 à 1,14 atome de fer et 0,38 à 1,78 radical sulfurique. Les droites de restes correspondantes convergent en un point de coordonnées 6,250 et 4,165, ce qui donne pour les rapports stœchiométriques $SO_4/Fe$ et $H_2O/Fe$, 0,666 et 1,487 en bon accord avec les valeurs théoriques 0,666 et 1,500 calculées pour la formule $4Fe_2(SO_4)_3$, $5\,Fe_2O_3$, $27H_2O$. L'analyse des solides lavés à l'alcool et séchés à l'air conduit aux rapports $0{,}666 \pm 0{,}001$ et $1{,}46 \pm 0{,}02$; le sel de spectre *b* n'a donc subi par ce traitement qu'une faible déshydratation.

Au-dessous de 0,012 mole pour 1000 g de sulfate ferrique, l'hydrolyse conduit à l'hydroxyde $\alpha$-FeOOH, caractérisé par un diagramme aux raies floues s'identifiant à celui de la goethite (1) et par une teneur en $Fe_2O_3$ de 89,80 %, à peu près égale à la valeur théorique 89,86.

Les concentrations initiales étant comprises entre 0,035 et 0,080 les droites de restes divergent, bien que les points sur lesquels elles s'appuient, dont les derniers correspondent aux solides lavés et séchés, restent alignés. Il ne s'agit pas de solutions solides car les rayons X révèlent, par un spectre *a* très net, l'existence d'une phase nouvelle qui, à l'état de pureté, n'offre pas de zone de formation appréciable, même si l'on prolonge la durée des essais de trois semaines à six mois.

Le spectre *a* se présente le plus souvent en mélange avec ceux du sel $4Fe_2(SO_4)_3$, $5Fe_2O_3$, $27H_2O$ d'une part, de l'hydroxyde $\alpha$-FeOOH

d'autre part. L'intersection des droites I et II ayant trait respectivement à ces deux catégories de mélanges de solides donne, en principe, la composition de la phase nouvelle. En ce point les valeurs des rapports stœchiométriques $SO_4/Fe$ et $H_2O/Fe$, 0,2500 et 1,276, sont très voisines des valeurs théoriques 0,2500 et 1,250 relatives au point encerclé et à la formule $Fe_2(SO_4)_3$, $5Fe_2O_3$, $15H_2O$. Toutefois, les diagrammes relatifs aux trois points voisins de l'intersection des droites semblent encore

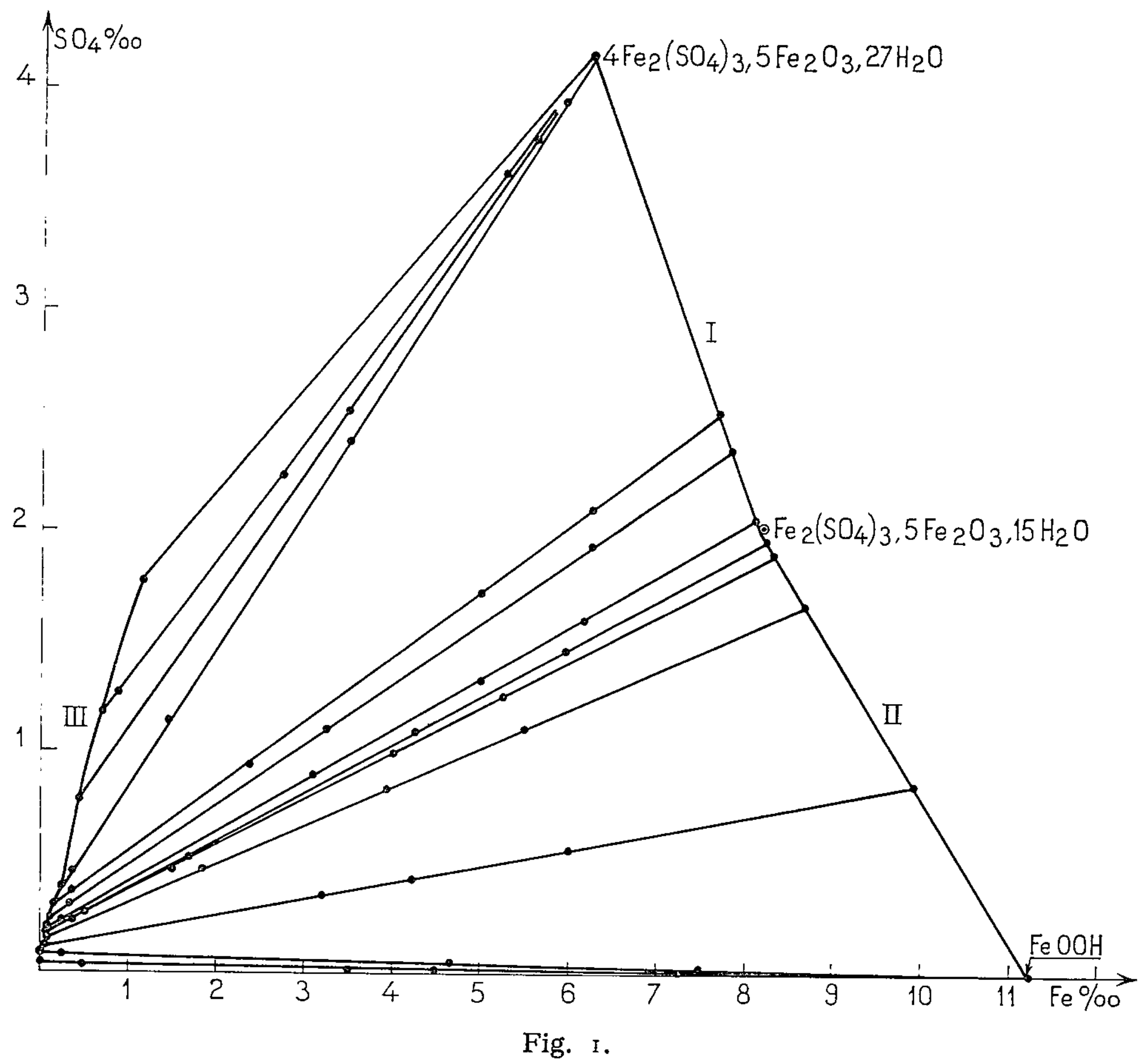



Fig. 1.

contenir, très affaiblies, à la fois la raie la plus forte du sel le moins basique et de l'hydroxyde et il se pourrait que cette formule ne soit qu'approchée.

Les mesures de pH, avant et après précipitation, portées en fonction de la concentration en atomes de fer de la solution, ont permis de tracer les courbes I et II de la figure 2. La seconde présente trois branches : la première intéresse l'hydroxyde au-dessus de pH 1,3 et les mélanges d'hydroxyde et du sel le plus basique *a* de pH 1,14 à 1,22, la deuxième le mélange des deux sels basiques de pH 1,22 à 1,32, la troisième le sel le moins basique *b* de pH 1,2 à 0,87. Bien que l'équilibre n'ait pu être établi, les deux points de rebroussement indiquent l'existence de trois composés, en accord avec les précédentes déterminations.

La quantité de précipité formé, au maximum de l'ordre de 4g/l pour le sel le plus basique, est en relation avec l'écart entre les pH initiaux et finaux, qui s'amenuise aux très faibles et aux fortes concentrations. En effet, si la teneur en sulfate neutre est de 0,005 mole pour 1000 g, le pH initial de 3,26, le pH final de 2,80, la quantité d'hydroxyde formé, réduite à quelques centigrammes, ne permet qu'un examen rœntgénographique. Pour la teneur de 0,575 mole, le pH initial et le pH final non portés sur la figure 2 sont négatifs. Au-dessus de 0,6 mole, les solutions ne précipitent plus. La courbe III de la figure 1, montre en effet que la solubilité des sels croît avec la concentration.

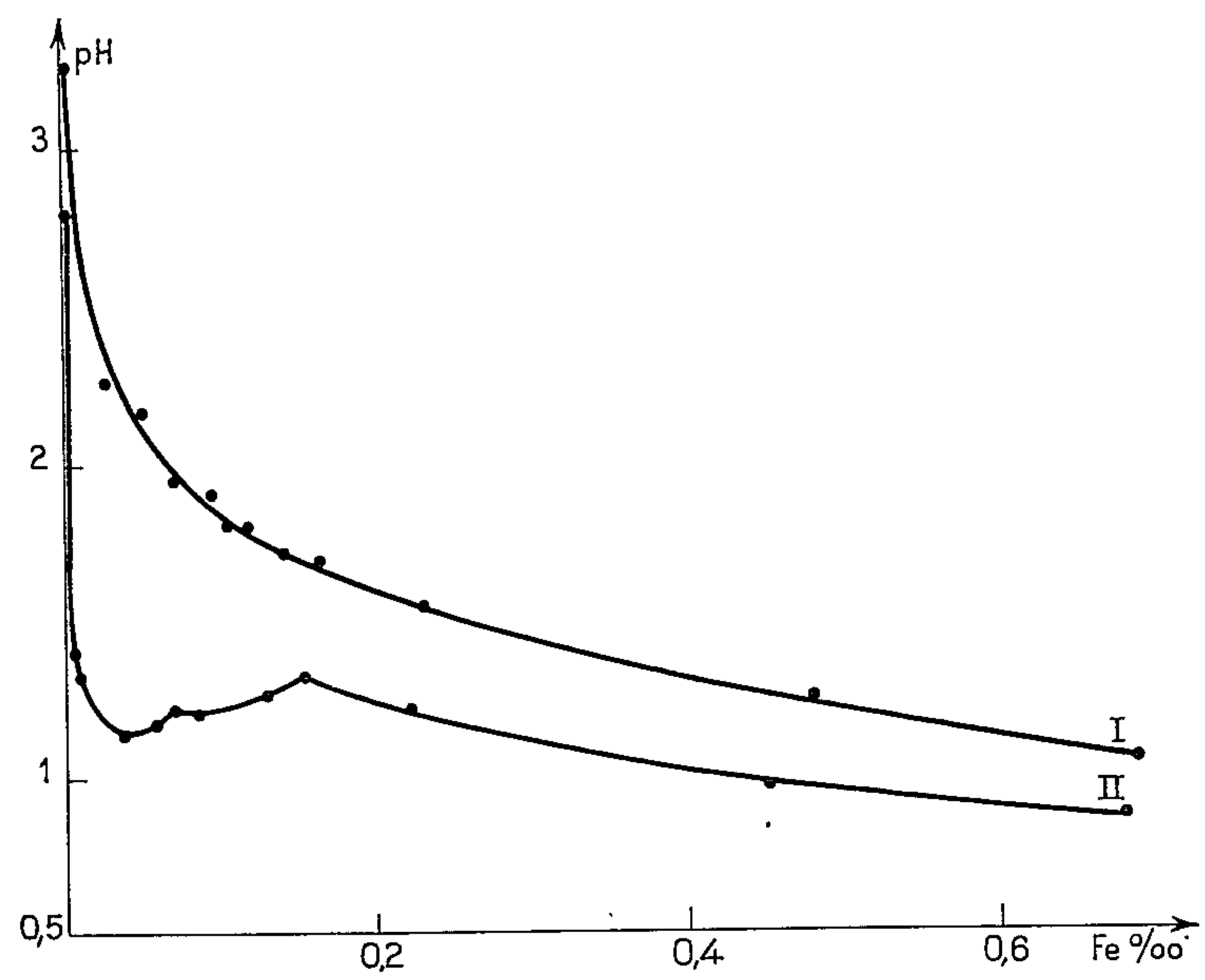



Fig. 2.

Pas plus qu'à 100°, il n'a été possible de mettre en évidence une zone de formation du sel nouveau à l'état de pureté, en opérant à 50, 75 ou 125°, températures auxquelles il se forme encore mélangé au sel le moins basique ou à l'hydroxyde α-FeOOH à 50 et 75°, à l'oxyde α-$Fe_2O_3$ (2) à 125°.

Par ailleurs, à 50°, nous avons, en outre, obtenu à partir d'une solution de sulfate ferrique titrant 1,5 mole pour 1000 g le sel 6 $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_2O_3$, 61 $H_2O$, de spectre *c*, représenté figure 3, et dont les équidistances réticulaires ont été précédemment données (3).

En vase ouvert à l'air libre par une tubulure munie d'un réfrigérant, on obtient par ébullition des solutions de sulfate ferrique neutre, un mélange des composés qui prennent naissance en tubes scellés à 100°. Le sel $Fe_2(SO_4)_3$, 5 $Fe_2O_3$, 15 $H_2O$ forme au bout de 24 h un voile qui s'épaissit ensuite sur le col du ballon où il se dépose de préférence, produit vraisemblablement en présence de vapeur d'eau à partir de la solution ferrique projetée par agitation mécanique, aspirée par capillarité ou entraînée par la vapeur d'eau.

Les diagrammes très nets et très riches en raies des sels basiques sont reproduits sur la figure 3 dans l'ordre de basicité décroissante. Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes sont les suivantes :

Spectre *a*, $Fe_2(SO_4)_3$, $5Fe_2O_3$, $15H_2O$ (4) : 10,91 f; 8,050 FF; 6,70 f; 4,675 fff; 4,386 F; 4,021 F; 3,856 fff; 3,695 fff; 3,551 ffff; 3,406 fff; 3,345 m; 3,238 f; 3,138 ff; 3,013 ff; 2,915 ffff; 2,895 fff; 2,793 fff; 2,733 m; 2,654 f; 2,641 ff; 2,626 f; 2,606 f; 2,568 f; 2,534 ff; 2,468 ff; 2,426 f; 2,363 fff; 2,345 ffff; 2,337 fff; 2,308 f; 2,224 ffff; 2,216 f; 2,192 ff; 2,184 fff; 2,155 ffff; 2,115 fff; 2,090 ff; 2,073 ffff; 2,023 fff; 2,010 ff; 1,998 fff; 1,977 ffff; 1,954 ffff; 1,924 f; 1,875 f; 1,868 fff; 1,838 ff; 1,828 ff; 1,796 fff; 1,762 ff; 1,758 ff; 1,756 ffff; 1,735 ffff; 1,709 fff; 1,684 fff; 1,662 ff; 1,620 fff; 1,606 ff; 1,565 m; 1,554 ffff; 1,550 fff; 1,542 fff; 1,533 f; 1,524 ff; 1,509 fff; 1,506 ff; 1,488 ff; 1,480 ffff; 1,460 fff; 1,447 fff; 1,438 ff; 1,431 fff; 1,421 ffff; 1,391 fff; 1,386 fff.

Spectre *b*, $4Fe_2(SO_4)_3$, $5Fe_2O_3$, $27H_2O$ : 5,965 f; 5,678 m; 5,105 FF; 3,675 f; 3,544 ff; 3,131 F; 3,088 F; 2,995 ff; 2,983 fff; 2,843 f; 2,553 f; 2,327 ffff; 2,316 fff; 2,275 m; 2,248 fff; 2,121 fff; 2,096 ffff; 2,020 fff; 1,987 m; 1,936 f; 1,895 ff; 1,838 m; 1,771 fff; 1,749 ff; 1,730 ff; 1,713 fff; 1,684 ffff; 1,647 ffff; 1,632 ff; 1,596 f; 1,586 ff; 1,569 ffff; 1,566 fff; 1,545 m; 1,505 m; 1,494 ff; 1,458 fff; 1,446 ffff; 1,443 fff; 1,434 ff; 1,417 ff; 1,398 ff; 1,394 ffff; 1,386 fff.

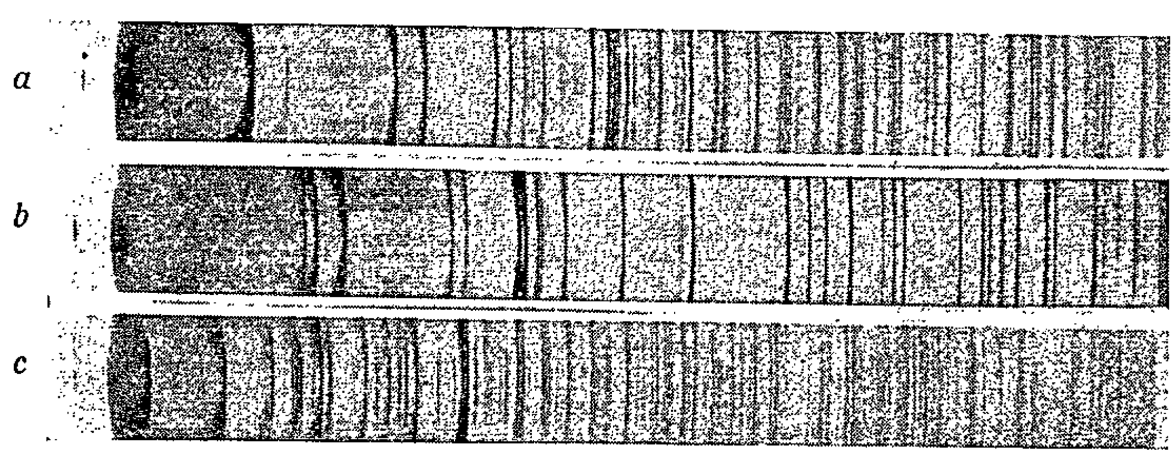



Fig. 3.

L'hydrolyse des solutions de sulfate ferrique neutre conduit donc à 100° en vase clos ou ouvert à la formation des sels $4Fe_2(SO_4)_3$, $5 Fe_2O_3$, $27H_2O$ et $Fe_2(SO_4)_3$, $5 Fe_2O_3$, $15 H_2O$ et de l'hydroxyde $\alpha$-FeOOH.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans des conditions expérimentales analogues, à partir d'un « sulfate basique commercial », par Posnjak et Merwin (5). Toutefois, l'utilisation des rœntgénogrammes conduit à un point de vue différent en ce qui concerne les précipitations les plus basiques. Au lieu d'une adsorption des solutions ferriques par l'hydroxyde, nous pensons qu'il y a formation du sel basique $Fe_2(SO_4)_3$, $5 Fe_2O_3$, $15 H^3O$, nettement défini par ses constantes réticulaires et avec moins de certitude par sa composition chimique.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) D'après les équidistances réticulaires des goethites artificielle et naturelle relatées par l'A. S. T. M. 3-0249 et 8-97.

(2) Identifié d'après les données de J. D. Hanawalt, H. W. Rim et L. K. Frevel, *Ind. Eng. Chem.*, 10, n° 9, 1938, p. 488.

(3) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3410.

(4) Abstraction faite des raies faibles, correspondant aux raies fortes soit du sel précédent, soit de l'hydroxyde.

(5) Posnjak et H. E. Merwin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1965.

*(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Caen.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Un borure ternaire ferromagnétique* $Co_{21}Ge_2B_6$ *isomorphe du carbure* $Cr_{23}C_6$. *Propriétés magnétiques*. Note (*) de Mme **Éliane Fruchart** et M. **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nombreuses phases cubiques $M_{23}C_6$ signalées dans l'étude des aciers spéciaux dérivent des deux carbures simples $Mn_{23}C_6$ (1) et $Cr_{23}C_6$ (2), par le jeu de divers substituants : le fer, le cobalt, le nickel, le vanadium, le molybdène, le tungstène [(3) à (23)]. On ne connaît pas les carbures $Fe_{23}C_6$ et $Co_{23}C_6$, mais seulement des produits de substitution partielle. Cependant, signalons les carbures de Westgren $Fe_{21}Mo_2C_6$ et $Fe_{21}W_2C_6$ [(4), (13), (14)] qui ne renferment ni manganèse ni chrome. La substitution peut porter également sur le métalloïde : l'azote remplace partiellement le carbone dans les solutions solides (Cr, Mo, Fe)$_{23}C_6$ (24). De même, le bore se substitue au carbone dans la phase ternaire $Fe_{23}(B, C)_6$ [(25), (26)]. Dernièrement, Stadelmaier a signalé quelques borures ternaires isomorphes des carbures précédents dans le système Co—Al—B (27) et Co—Sn—B (28).

Nous avons préparé un borure ternaire $Co_{21}Ge_2B_6$ isomorphe de $Cr_{23}C_6$ par la combinaison directe des éléments sous vide en ampoule de silice. Le mélange en quantités calculées des trois éléments est porté quelques jours à 750°C, puis 8 jours à 850°C.

La maille cubique a pour paramètre

$$a = 10{,}499\ \text{Å}.$$

Ce composé est ferromagnétique avec un point de Curie situé à 238°C. La variation du point de Curie au cours du traitement de diffusion laisse supposer l'existence d'écarts à la composition. Le moment magnétique à saturation a été déterminé par extrapolation des mesures faites en fonction du champ magnétique jusque vers 19 500 Oe, à la température ambiante et à 77°K

$$\sigma_{\substack{279^\circ K\\ H\infty}} = 44{,}4_8 \text{ u. é. m. C. G. S.},$$

$$\sigma_{\substack{77^\circ K\\ H\infty}} = 45{,}0_1 \quad » \quad ,$$

$$\sigma_{\substack{0^\circ K\\ H\infty}} = 45{,}0_3 \quad » \quad .$$

Le moment magnétique moyen de l'atome de cobalt est donc de 0,555 $\mu_B$.

L'examen de cette série de composés isomorphes fait ressortir le passage progressif des carbures aux borures au fur et à mesure du remplissage de la couche 3 *d* du métal de transition. Des faits analogues se retrouvent dans la série des composés isomorphes de la cémentite qui comporte les trois carbures $Mn_3C$, $Fe_3C$, $Co_3C$ et les deux borures $Co_3B$, $Ni_3B$. Récemment, nous avons proposé une interprétation du rôle du facteur

électronique dans les composés isomorphes de $Fe_3C$ ou de structures voisines [29]. Les faits expérimentaux que nous venons de souligner à propos des phases isomorphes des carbures de Westgren montrent une analogie intéressante : l'existence des composés $M_{23}X_6$ et des composés du type cémentite ne peut se baser sur la simple considération d'un facteur dimensionnel, le rapport des rayons atomiques du métalloïde et du métal, mais semble bien reposer sur une compensation assez stricte entre le nombre d'électrons de valence du métalloïde et le nombre d'électrons de la couche $3d$ du métal de transition. Dans cette interprétation, le métalloïde se comporte comme un donneur d'électrons.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) WESTGREN, *Jernkont. Ann.*, 117, 1933, p. 1.
(2) WESTGREN, *Jernkont. Ann.*, 117, 1933, p. 501.
(3) ADELSKÖLD, SUNDELIN et WESTGREN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212, 1933, p. 401.
(4) KRAINER, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 21, 1950, p. 33.
(5) WESTGREN, PHRAGMEN et NEGRESUO, *J. Iron Steel Inst.*, 117, 1928, p. 383.
(6) ANDREWS, *J. Iron Steel Inst.*, 163, 1949, p. 384.
(7) ANDREWS et BROOKS, *Met. Treatm.*, 18, 1951, p. 301.
(8) LASHKO et TSEITLIN, *Tsentral Nauch Isoledovat Inst. tekhn. i Mashinostroen*, 84, 1957, p. 167.
(9) LASHKO et RODINA, *Fiz. Metal. Metallov.*, 5, 1957, p. 261.
(10) ARKHAROV, KVATER et KISELEV, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. tekhn.*, 1947, p. 749; *Structure Rep.*, 11, 1947-1948, p. 63.
(11) BLICKWEDE et COHEN, *J. Metals*, 1, 1949, p. 578.
(12) BLICKWEDE, COHEN et ROBERTS, *Trans. Amer. Soc. Met.*, 42, 1950, p. 1161.
(13) MORRAL, *Trans. Amer. Soc. Met.*, 31, 1943, p. 487.
(14) KUO, *Jernkont. Ann.*, 137, 1953, p. 141.
(15) GOLDSCHMIDT, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 1948, p. 345.
(16) GOLDSCHMIDT, *Iron and Steel*, 22, 1949, p. 239.
(17) KUO, *J. Iron Steel Inst.*, 185, 1957, p. 297.
(18) KUO, *J. Iron Steel Inst.*, 173, 1953, p. 363.
(19) ZAVYALOV et PALEI, *Metall. Sbornik Statei*, 1957, p. 220; *Res. Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 14491.
(20) BÄCKER, BIGOT et HERZOG, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1388.
(21) LASHKO et POPOVA, *Stal'*, 20, 1960, p. 642.
(22) BONDY, *Bull. Cercle Études Met.* (Saint-Étienne), 8, 1960, p. 37.
(23) PLATEAU, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 1012.
(24) HAMMOND, WESTERMANN et CROSS, *J. Metals*, 4, 1952, p. 1329.
(25) CARROL, DARKEN, FILER et ZWELL, *Nature*, 174, 1954, p. 978.
(26) STADELMAIER et GREGG, *Metallwiss. Techn.*, 17, 1963, p. 412.
(27) STADELMAIER et GREGG, *Metallwiss. Techn.*, 16, 1962, p. 407.
(28) STADELMAIER et FITTS, *Metallwiss. Techn.*, 16, 1962, p. 773.
(29) R. FRUCHART, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2652.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry, C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons du dioxyde de germanium et de la pipéridine.* Note (*) de MM. **Juan Madariaga** et **Émile Masdupuy**, présentée par M. Georges Chaudron.

A partir du mélange de deux solutions aqueuses, l'une de $GeO_2$, l'autre de pipéridine, on peut faire précipiter, soit dans l'alcool, soit dans l'acétone, un mélange solide, blanc, amorphe, de polygermanates de pipéridine.

Les germanates de choline semblent être les seuls composés du dioxyde de germanium et d'une base organique qui aient été obtenus ([1]). Nous avons tenté de montrer l'existence de composés analogues, mais obtenus à partir d'autres bases organiques. Nos premiers essais ont porté sur la pipéridine, dont la constante d'ionisation est relativement élevée.

Nous avons tout d'abord, mais sans résultat, essayé de suivre par potentiométrie ou par conductimétrie la neutralisation d'une solution aqueuse de $GeO_2$, à laquelle on ajoute progressivement une solution également aqueuse de pipéridine; les courbes obtenues montrent une augmentation régulière, soit du pH, soit de la conductivité électrique, et ne permettent pas de déceler une fin de neutralisation.

Nous avons alors tenté d'obtenir par précipitation le composé que nous supposions devoir résulter de l'action de $GeO_2$ sur la pipéridine.

Nous avons mélangé, à la température ordinaire, deux solutions aqueuses, l'une saturée en dioxyde de germanium (6 à 7 g de $GeO_2$ par litre), l'autre contenant environ une mole de pipéridine par litre. Les volumes de ces solutions étaient choisis de telle sorte que le rapport molaire $GeO_2$/pipéridine soit simple (2, 1, 1/2). La solution résultante, limpide, était concentrée sous vide vers 50°C, jusqu'à ce qu'elle n'occupe plus que le dixième de son volume primitif. Elle était ensuite versée, soit dans de l'alcool absolu, soit dans de l'acétone; dans chaque cas apparaissait un précipité blanc abondant, moins dense et d'aspect plus floconneux lorsqu'il était obtenu dans l'alcool.

Ce précipité était séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'aide du liquide précipitant, dont il était chaque fois séparé par centrifugation, enfin séché à la température ordinaire, d'abord en courant d'azote, puis en dessiccateur sous vide.

Il est à noter qu'on n'observe aucune précipitation quand on ajoute à l'éthanol ou à l'acétone, soit l'une, soit l'autre, des deux solutions utilisées pour la préparation.

Que le liquide précipitant soit l'alcool ou l'acétone, les produits obtenus constituent une poudre blanche, amorphe, ne donnant aucune raie de diffraction de rayons X, alors que le diagramme de $GeO_2$ en comporte d'assez nombreuses. Ils sont hygroscopiques, très solubles dans l'eau à la température ordinaire lorsqu'ils ont été séparés par précipitation dans

l'alcool, moins solubles dans l'eau froide, mais très solubles dans l'eau chaude lorsqu'ils ont été précipités par l'acétone. Leurs solutions aqueuses sont légèrement basiques (pH de l'ordre de 8 à 9).

Ils sont thermiquement peu stables. Leur étude thermogravimétrique montre qu'ils subissent, à partir de 35°C, une perte de poids continue. Leur décomposition, pratiquement totale vers 350°C, laisse un résidu de $GeO_2$.

Le germanium a été dosé dans ces produits sous forme de dioxyde par simple calcination à l'air. Le dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, a été effectué par les méthodes habituelles de l'analyse organique. Alors que les pourcentages de carbone et d'azote trouvés sont, aux erreurs d'expérience près, dans le même rapport que pour la pipéridine, les dosages ont toujours décelé un excédent d'hydrogène, que nous attribuons à de l'eau fixée par le produit. La quantité d'eau fixée, dont la détermination directe serait difficile, a été évaluée à partir de l'excédent d'hydrogène.

Quelques-uns des résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

| Proportions utilisées pour la préparation. | Réactif précipitant. | $GeO_2$ (%). | C (%). | $H_2$ (%). | $N_2$ (%). | $H_2O$ (%). | Pipéridine (%). | Rapport molaire $\frac{GeO_2}{\text{pipéridine}}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 $GeO_2$, 1 pipéridine... | Alcool | 76.1 | 13.3 | 2.81 | 3.11 | 3,30 | 18.85 | 3.28 |
| 1 » , 1 » ... | » | 77.0 | 13,17 | 2.79 | 3.24 | 3,24 | 18,84 | 3,32 |
| 1 » , 2 » ... | » | 78.4 | 12.14 | 2.56 | 2,87 | 2,9 | 17,25 | 3,69 |
| 1 $GeO_2$, 1 pipéridine... | Acétone | 76.7 | 13,15 | 2.77 | 3.07 | 3,2 | 18,64 | 3,34 |
| 1 » , 2 » ... | » | 78,5 | 12.02 | 2.53 | 2.80 | 2.9 | 17,03 | 3,74 |

Ils montrent que les produits isolés ne constituent pas un composé défini. Ce sont très certainement des mélanges de germanates de pipéridine, dans des proportions qui varient d'ailleurs dans des limites assez étroites.

Il est à remarquer que le rapport molaire $GeO_2$/pipéridine croît en même temps que la proportion de pipéridine utilisée pour la préparation. Ce résultat rejoint ce qui avait été observé par S. Valladas-Dubois, J. Brigando, A. Tchakirian [1], pour les mélanges de germanates de choline.

(*) Séance du 9 mars 1964.

[1] S. Valladas-Dubois, J. Brigando et A. Tchakirian, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 59; *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 1061.

(*Faculté des Sciences de Toulouse, Laboratoire de Chimie générale et minérale du M. P. C., 38, rue des Trente-Six-Ponts.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de* $CdSnO_3$ *de structure ilménite à partir d'un hydroxystannate de cadmium.* Note (*) de M^me **Irène Morgenstern-Badarau**, MM. **Paul Poix** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde double $CdSnO_3$ qui est appelé métastannate de cadmium peut exister sous deux formes. L'une d'elles de structure perovskite déformée a été étudiée par différents auteurs [(1) à (4)] : elle se forme par traitement thermique à température élevée. Nous avons nous-même mis en évidence (5) une deuxième forme du métastannate de cadmium de structure ilménite qui se transforme à 950° en la forme perovskite déformée.

Cette forme ilménite est obtenue par recuit d'hydrates d'étain et de cadmium coprécipités. L'étude des produits obtenus par coprécipitation a montré que dans certaines conditions apparaît une forme cristallisée, hydratée de $CdSnO_3$, que nous appellerons hydroxystannate de cadmium. La préparation de cette phase peut être effectuée de plusieurs façons, soit en versant un mélange de solutions titrées de sels d'étain et de cadmium dans une solution de carbonate de potassium, soit en précipitant l'$\alpha$-stannate de sodium par une solution de sel de cadmium. W. W. Coffeen (3) et A. J. Smith (4) ont déjà employé cette dernière méthode de préparation, mais ils n'ont pas isolé ni identifié de phase unique dans le coprécipité obtenu. C'est que l'obtention d'un composé cristallisé exige que soient remplies plusieurs conditions : concentration des solutions mères, pH, température et vitesse de précipitation, présence d'ions favorisant la formation et l'accroissement des germes. Le précipité cristallisé obtenu dans des conditions que nous avons précisées est lavé, séché à l'étuve à 120°; il présente un diagramme de diffraction de rayons X parfaitement défini, révélant une phase unique.

Des essais de thermogravimétrie (6) et d'analyse thermique différentielle permettent de déterminer la quantité d'eau contenue dans le précipité et de situer le pic endothermique caractéristique de la déshydratation entre 250 et 300°C. La formule de l'hydroxystannate de cadmium peut ainsi être établie : elle correspond à $CdSn(OH)_6$.

L'étude cristallographique de cette phase a été effectuée à partir de clichés Debye-Scherrer obtenus à l'aide d'une caméra Guinier (Enraf-Nonius). Des temps de pose prolongés ont été nécessaires pour mettre en évidence des raies extrêmement faibles. Toutes les raies présentes ont été indexées dans un système cubique simple; la maille élémentaire a pour paramètre $a = 7{,}995 \pm 0{,}002$ Å. La mesure de densité conduit à un motif constitué par quatre molécules $CdSn(OH)_6$.

L'observation des intensités et des extinctions de raies de diffraction, l'examen des structures d'oxydes et d'hydroxydes permettent de proposer

pour $CdSn(OH)_6$, une structure définie par l'un des groupes d'espace suivants : $T_h^2 — Pn3$ ou $O_h^1 — Pn3m$; l'étain et le cadmium occupent dans la maille les quatre positions *b* et les quatre positions *c* définies par Wyckoff dans l'un ou l'autre des deux groupes d'espace proposés; l'oxygène des groupements OH occupe dans l'un, les 24 positions *h* dont les paramètres *x*, *y*, *z* ont des valeurs respectivement voisines de 0, 0, 1/4; dans l'autre, les 24 positions *k* dont les paramètres *x*, *x*, *z* ont des valeurs également voisines de 0, 0, 1/4. L'étain et le cadmium se trouvent au centre d'octaèdres déformés. Seule l'étude d'un monocristal permettrait de choisir entre l'un ou l'autre des deux groupes d'espace. Cette structure dérive de celle de l'oxyde $ReO_3$ et présente une parenté remarquable avec celle de $Sc(OH)_3$ [(7), (8)].

Aucune hypothèse ne peut être formulée sur la position de l'hydrogène.

Par déshydratation, se forme $CdSnO_3$ « microcristallin » de structure ilménite. L'organisation cristalline de ce composé se développe quand la température augmente : elle est achevée vers 600°. Il est remarquable que la déshydratation de $CdSn(OH)_6$ ne conduise pas directement à la forme la plus stable. C'est que dans l'hydroxystannate, le cadmium et l'étain se trouvent en position octaédrique par rapport aux OH et que dans l'ilménite, ils occupent une situation analogue par rapport aux atomes d'oxygène. Dans la perovskite, au contraire, si la coordinence de l'étain est bien de 6, celle du cadmium est de 12. On peut considérer que l'organisation cristalline de l'ilménite serait déjà amorcée dans la structure de l'hydroxystannate.

Il serait intéressant de déterminer la structure et les propriétés des composés $MeSn(OH)_6$, où Me représente un « cation » divalent.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) I. Naray-Szabo, *Naturwiss.*, 31, 1943, p. 202.
(2) M. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc. London*, 58, 1946, p. 133.
(3) W. W. Coffeen, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36, 1953, p. 207.
(4) A. J. Smith, *Acta Cryst. Danem.*, 13, n° 10, 1960, p. 749-752.
(5) Mme I. Morgenstern-Badarau, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 692.
(6) M. Lorthioir a effectué ces essais au Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.
(7) Fricke et Seitz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 255, 1947, p. 13.
(8) Fricke, *Z. Naturforsch.*, 3 A, 1948, p. 62.

(*Laboratoire de Chimie minérale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Variation, en fonction de la force ionique, des constantes de stabilité des chélates simples et mixtes du cuivre avec la glycine et l'alanine.* Note (*) de MM. **René-Paul Martin** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

En faisant varier la force ionique grâce au choix des concentrations de perchlorate de sodium, les auteurs ont repris l'étude du système cuivre-glycine-alanine à 25°C. Le fait essentiel qui se dégage, c'est que le chélate mixte demeure plus stable que les chélates simples, dans tout le domaine considéré.

Ayant démontré récemment ([1]) l'existence d'un chélate mixte Cu-gly-al entre le cuivre, la glycine et l'alanine, nous avons voulu connaître comment sa constante de stabilité évoluait en fonction de la force ionique, comparativement aux constantes des chélates simples $Cu.gly_2$ et $Cu.al_2$. Nous avons, pour ce faire, étudié les différents systèmes à 25°C dans des solutions aqueuses de perchlorate de sodium à diverses concentrations; on sait en effet que ce sel ne forme pas de complexes en solution et qu'il demeure suffisamment soluble même à des concentrations notables (2 M).

1. *Étalonnage du couple d'électrodes.* — Il importait évidemment d'effectuer un étalonnage du couple des électrodes de mesure du pH pour chaque force ionique envisagée. En opérant suivant la méthode déjà décrite ([2]), en désignant par $pH_0$ la valeur lue au potentiomètre et par pH le cologarithme de la concentration en ions $H^+$, nous avons montré que la différence

$$\Delta\,pH = pH - pH_0 \qquad (\text{où } pH \geqq pH_0)$$

variait linéairement avec la racine carrée de la force ionique $\mu$. Pour notre couple d'électrodes, nous avons trouvé

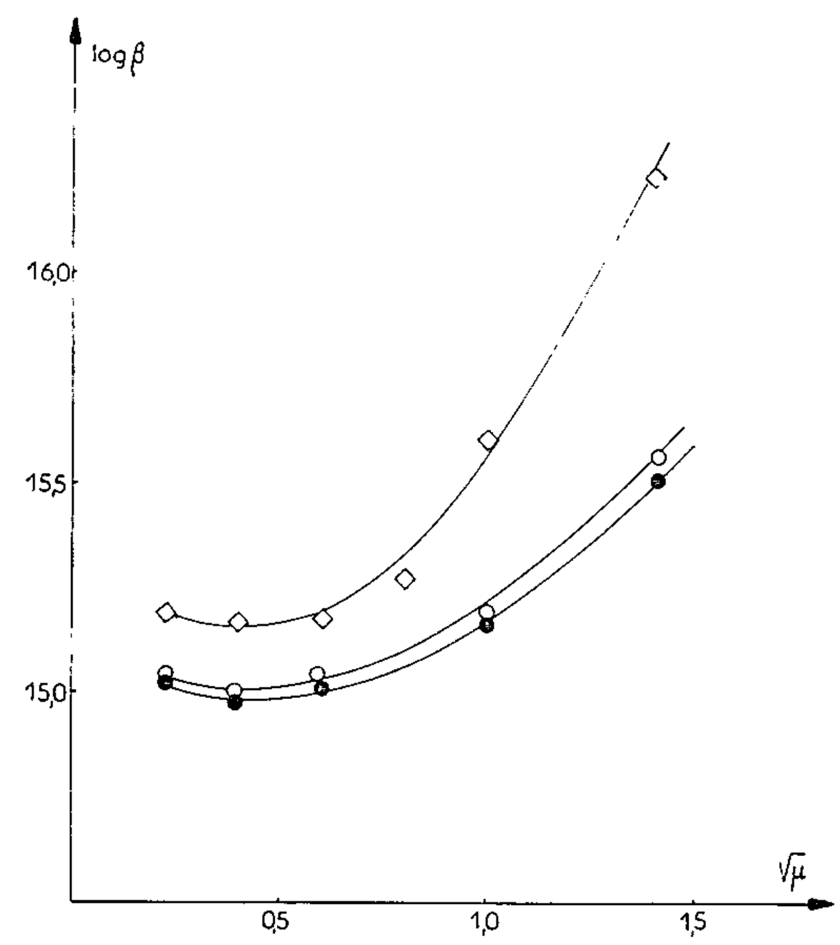
$$\Delta\,pH = 0,47\sqrt{\mu} - 0,17.$$

2. *Variation des constantes d'ionisation des amino acides avec la force ionique.* — Nous avons établi les relations $\beta_p^{\text{H}} = f(\sqrt{\mu})$ pour les constantes d'ionisation $\beta_p^{\text{H}}$ de la glycine et de l'alanine en mesurant le pH de solutions de chacun de ces aminoacides titrés par $HClO_4$ ou NaOH suivant qu'on voulait obtenir la constante d'ionisation des groupements carboxylique ou amine ([2]).

3. *Variation des constantes de stabilité des chélates cuivriques simples avec la force ionique.* — Pour chacune des valeurs considérées de la force ionique, nous avons déterminé les constantes de stabilité $\beta_{nn'}$ des chélates simples en neutralisant, par la soude, des solutions contenant la même concentration en cuivre ($10^{-2}$ mole/l) mais des quantités variables d'acides aminés (rapport métal/coordinat = 1/1, 1/2 et 1/10). On a ensuite calculé, pour chacun de ces rapports, la fonction de formation $\bar{n} = f(-\log[L])$

à partir des valeurs du pH, au moyen d'un ordinateur I. B. M. 1620; $\bar{n}$, nombre moyen de coordinats fixés par atome de cuivre; [L], concentration de l'anion coordinant de l'aminoacide.

Dans ces déterminations, nous avons admis l'existence de deux seuls chélates simples successifs $ML^+$ et $ML_2$, la valeur maximale de $\bar{n}$ étant très voisine de 2 même à des pH élevés et pour un excès d'agent coordinant.




Variation de la constante de stabilité des chélates Cu-gly$_2$, Cu-al$_2$, Cu-gly-al en fonction de la racine carrée de la force ionique en milieu $NaClO_4$ à 25°C.

◇ $\log \beta_{11} = f(\sqrt{\mu})$ : Cu-gly-al;

○ $\log \beta_{20} = f(\sqrt{\mu})$ : Cu-gly$_2$;

● $\log \beta_{02} = f(\sqrt{\mu})$ : Cu-al$_2$.

Nous avons cependant remarqué que, pour le rapport 1/10, aussi bien pour la glycine que pour l'alanine et à toutes les forces ioniques choisies, la fonction $\bar{n} = f(-\log[L])$ est légèrement déplacée vers les plus fortes valeurs de $-\log[L]$ en milieu acide. Ceci serait dû à l'existence, en faible quantité, de complexes cuivriques acides se formant sans libération de protons [(3), (4)]. Nous avons négligé ces espèces très instables en ne tenant pas compte, pour ce rapport, de cette portion de la courbe moyenne de formation.

Les constantes de stabilité des chélates simples ont été déterminées par la méthode de Rossotti et Rossotti (5) qui présente, sur celle de Bjerrum (6) l'avantage d'utiliser l'ensemble de la courbe de formation et de permettre une évaluation graphique de l'erreur commise. L'ensemble des résultats sont consignés dans les cinq premières colonnes du tableau I.

4. *Variation de la constante de stabilité du chélate mixte avec la force ionique.* — Nous avons, pour le chélate mixte Cu-gly-al déjà mis en

évidence par nous antérieurement (1), calculé, à l'aide de l'ordinateur, les constantes de stabilité pour différents rapports

$$[Cu]_t : [L]_t : [L']_t$$

et différentes forces ioniques en utilisant les mêmes systèmes d'équations que précédemment (7). La moyenne des résultats ainsi obtenus figure dans la dernière colonne du tableau I.

TABLEAU I.

*Variation des constantes de stabilité avec la force ionique.*

| $\sqrt{\mu}$. | $\log\beta_{10}$. | $\log\beta_{20}$ (○). | $\log\beta_{01}$. | $\log\beta_{02}$ (●). | $\log\beta_{11}$ (◇). |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,22 | 8,23 | 15,04 | 8,21 | 15,02 | 15,20 |
| 0,40 | 8,17 | 15,01 | 8,17 | 14,98 | 15,17 |
| 0,60 | 8,15 | 15,04 | 8,13 | 15,01 | 15,18 |
| 0,80 | 8,18 | 15,11 | 8,15 | 15,04 | 15,27 |
| 1,00 | 8,30 | 15,20 | 8,26 | 15,16 | 15,60 |
| 1,41 | 8,47 | 15,56 | 8,42 | 15,50 | 16,22 |

où

$$\log\beta_{nn'} = \frac{[\mathrm{Cu}\,L_n L'_{n'}]}{[\mathrm{Cu}^{2+}][L]^n[L']^{n'}}$$

L et L′ représentent respectivement les anions glycinate et alaninate et

$$n' = 0, \quad n = 0, \quad n = 1,$$
$$n = 1,2, \quad n' = 1,2, \quad n' = 1.$$

5. *Conclusions.* — Comme il ressort des résultats ci-dessus représentés par la figure 1, on peut d'abord conclure que, pour des forces ioniques relativement élevées, à partir de $\sqrt{\mu} = 0,5$, la stabilité d'une espèce donnée augmente avec la force ionique. Il est toutefois imprudent de tenter une extrapolation à force ionique nulle en raison surtout de l'imprécision des déterminations lorsque $\sqrt{\mu} < 0,2$.

Ce qu'il faut surtout remarquer, c'est que, pour ce système, le chélate mixte demeure plus stable que les chélates simples pour tout le domaine de forces ioniques considéré. Notons à ce propos que Näsänen et coll. (8) avaient abouti à des conclusions fort différentes, leurs chélates mixtes présentant, par ailleurs, d'autres caractéristiques.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) R. P. Martin et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3932.
(2) R. P. Martin et R. A. Pâris, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 572.
(3) J. Curchod, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 182-197.
(4) H. Irving et L. D. Pettit, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1546-1553.
(5) F. J. C. Rossotti et H. Rossotti, *Proc. Symposium Chem. Coordination Compounds*, part. II, p. 174, Nat. Acad. Sc. India, Allahabad, 1960.
(6) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1957.
(7) R. P. Martin et R. A. Pâris, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 80.
(8) R. Näsänen, P. Merilainen et S. Lukkari, *Acta Chemica Scand.*, 16, 1962, p. 2384-2388.

*(Laboratoire de Chimie minérale et analytique de la Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique de la cyanamide de zinc.* Note (*) de M. **Maurice A. Bernard** et Mlle **Annie Chemin**, présentée par M. Georges Champetier.

La cyanamide de zinc se décompose en atmosphère inerte entre 250 et 910°C avec formation de zinc et de cyanogène et dans l'air entre 150 et 530°C avec formation d'oxyde de zinc et d'anhydride carbonique.

Nous avons utilisé pour cette étude de la cyanamide de zinc préparée en mélangeant des solutions aqueuses de nitrate de zinc ammoniacal et de cyanamide $H_2CN_2$ (1). Cette cyanamide est avantageusement obtenue à partir de cyanamide de calcium technique par échange des cations sur une résine acide (2). Le précipité de cyanamide de zinc filtré, lavé à l'alcool est séché sous vide sur de l'anhydride phosphorique. Cette cyanamide ainsi préparée retient cependant encore de petites quantités d'eau.

Sa décomposition thermique a été étudiée par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle couplées, à l'aide d'une thermobalance Chevenard-Adamel, par analyse des gaz émis durant le chauffage, par analyse et examen aux rayons X des produits initiaux, finaux et de quelques prises d'essais intermédiaires.

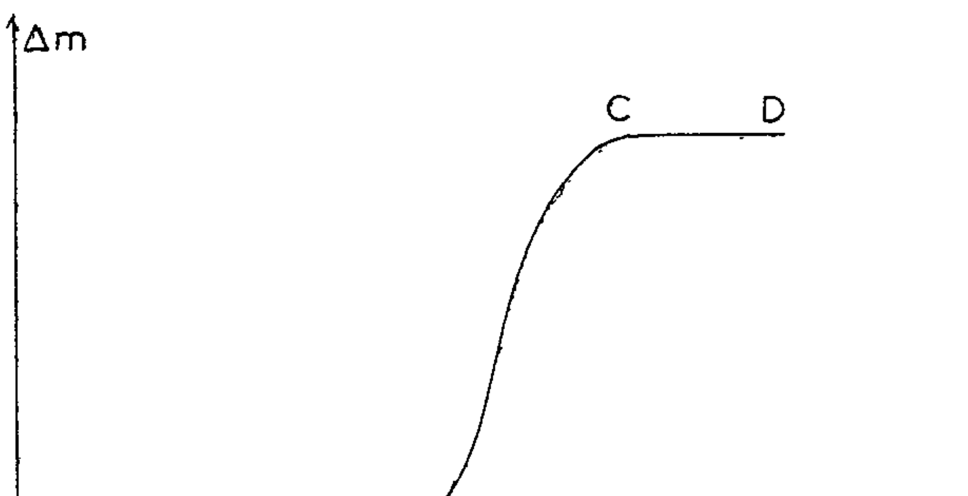



fig 1 ATG air 100°/h

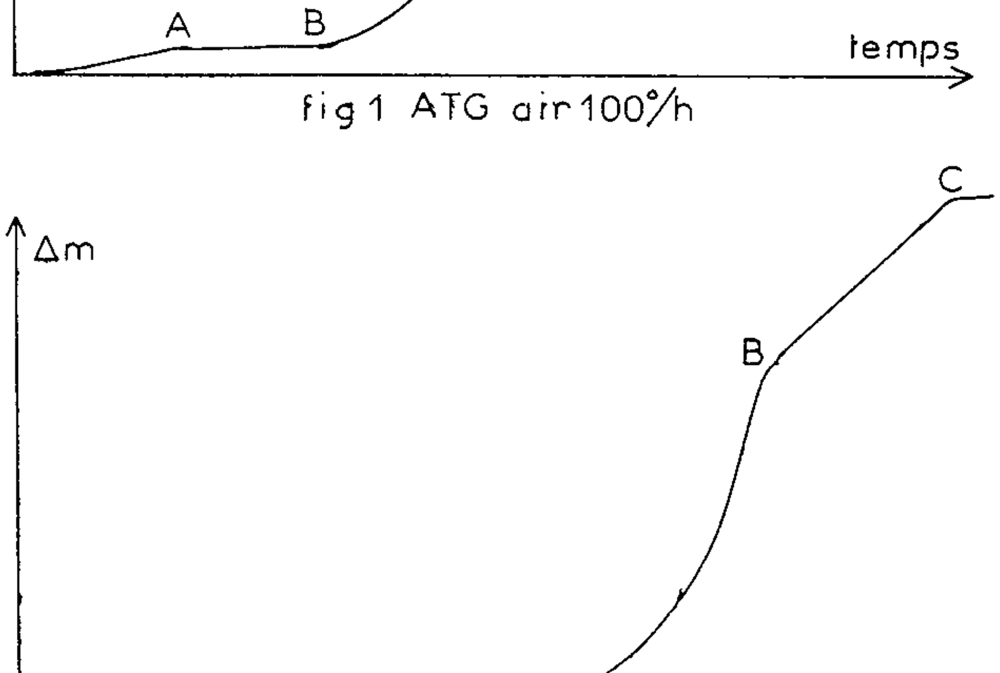



fig 2 ATG argon 100°/h

Nous avons obtenu deux types différents de décomposition suivant la nature de l'atmosphère gazeuse où se trouve l'échantillon chauffé.

Dans l'air, ou dans l'oxygène pur, la courbe d'enregistrement thermo-gravimétrique (*fig.* 1), en régime de chauffe linéaire, montre deux paliers nets AB et CD correspondant respectivement à la formation de cyanamide de zinc anhydre et d'oxyde de zinc, qui peuvent être isolés et caractérisés. La cyanamide de zinc anhydre s'obtient un peu avant 100°C. Sa décomposition commence vers 150°C et se termine à 530°C en s'effectuant suivant la réaction globale

$$2\,ZnCN_2 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2\nearrow + 2\,N_2\nearrow + 2\,ZnO.$$

Des essais effectués en atmosphère d'argon conduisent à des courbes sensiblement différentes (*fig.* 2). On retrouve encore la perte d'eau de 30 à 100°C environ conduisant à la cyanamide de zinc anhydre (point A). Mais la décomposition de cette dernière ne commence qu'à partir de 250°C et se poursuit jusqu'à 910°C environ (point B) suivant la réaction globale

$$2\,ZnCN_2 \rightarrow (CN)_2\nearrow + N_2\nearrow + 2\,Zn.$$

A des températures supérieures à 910°C le zinc se volatilise (de B à C) et se condense sur les parties froides du tube à réaction.

Rappelons qu'en sens inverse, l'action du cyanogène sur l'oxyde de zinc donne vers 650°C de la cyanamide de zinc [(3), (4)].

Aucun autre intermédiaire n'a pu être identifié durant ces décompositions.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) W. MARCKWALD et H. GEBHARDT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 147, 1925, p. 42.
(2) M. A. BERNARD et A. CHEMIN, Note de laboratoire à paraître au *Bull. Soc. Chim.*
(3) Mlle BERNHEIM, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1647.
(4) Mlle BERNHEIM, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 1388.

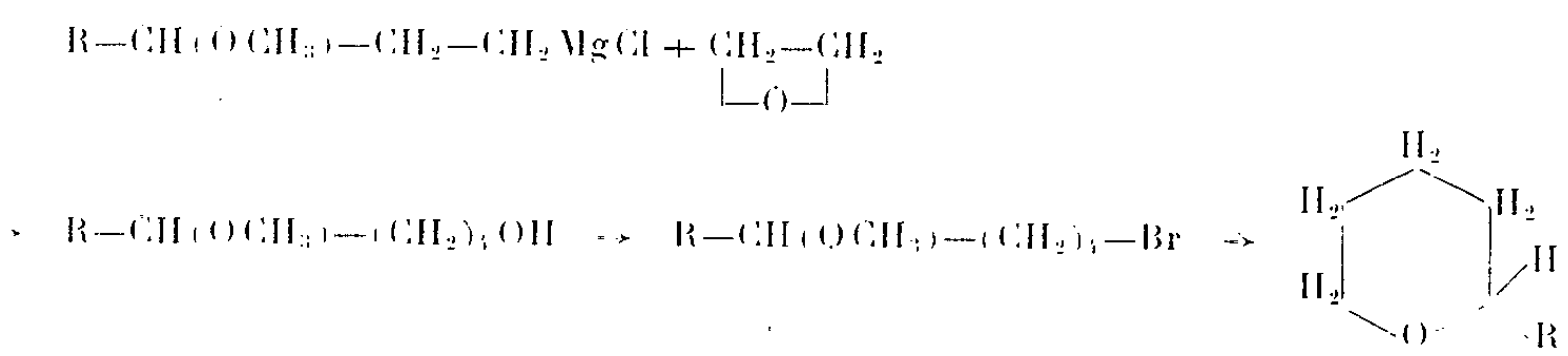
(*Laboratoire de Chimie minérale II
de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une préparation de tétrahydropyrannes α-substitués.* Note (*) de M^me **Lya Wartski**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une cyclisation par $FeCl_3$ de γ-méthoxyhalogénures en tétrahydrofurannes substitués a été étendue à un exemple δ-halogéné, en vue de l'obtention de tétrahydropyrannes. A côté du produit attendu, il se forme des méthoxy-oléfines et des produits halogénés. L'existence intermédiaire d'un sel d'oxonium permet d'interpréter ces réactions.

Nous avions indiqué [1] une méthode générale de préparation de chloro-1 méthoxy-3 alcanes, capables de former des organomagnésiens. Ceux-ci nous avaient servi à obtenir des chlorures aliphatiques γ-méthoxylés qui, par une cyclisation facile au moyen de $FeCl_3$ en quantité catalytique [2] permettaient de préparer des α, α'-dialcoyltétrahydrofurannes.

Ces mêmes organomagnésiens ouvrent l'accès à des homologues méthoxylés qui doivent permettre une cyclisation hexagonale.



(I) (II)

Nous avons effectivement obtenu ainsi le butyltétrahydropyranne, déjà connu [3]. Des essais préliminaires nous ont montré que la réaction était généralisable à l'oxyde de propène, conduisant ainsi à des homologues α, α'-disubstitués.

Mais le rendement en (II) était médiocre, et une étude attentive de la réaction a montré qu'elle était complexe. La distillation, réalisée avec 10 g de produit brut, n'a pas permis l'obtention de paliers nets. Une analyse par chromatographie en phase vapeur a révélé que le produit distillé passant entre 65 et 140°/15 mm contient cinq composés, que nous nommerons A, B, C, D, E dans l'ordre d'élution sur D. E. G.

Une distillation à la bande tournante a permis de séparer, d'une part A, d'autre part E. La fraction B, C contenait encore un peu de produit D. Puis B, C, D ont été isolés par chromatographie préparative sur silicone.

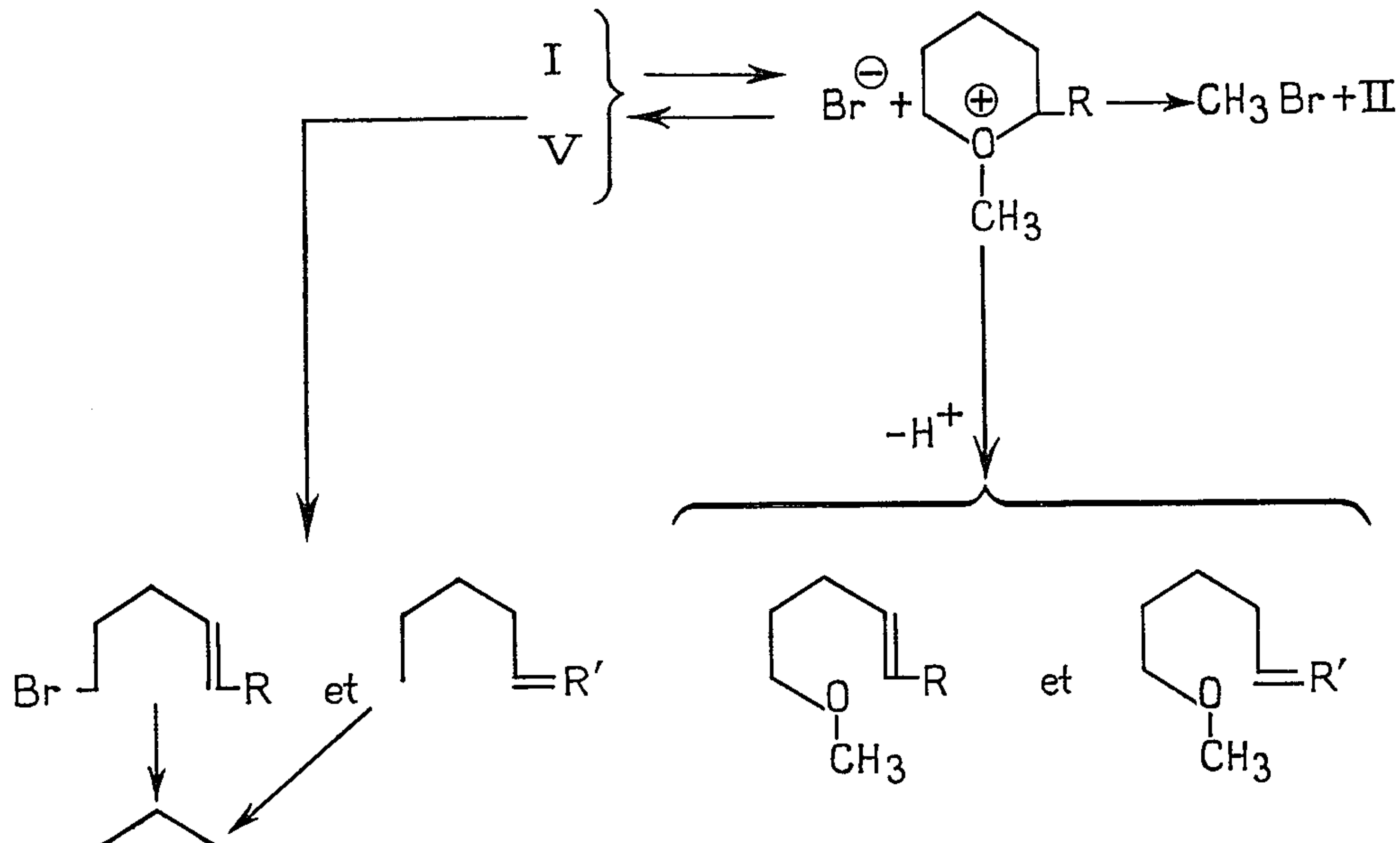
Voici les caractéristiques de ces fractions :

A. $É_{15}$ 65°; $n_{20}$ 1,4353; $d_{20}$ 0,865; bandes infrarouges à 1090, 1050 et 1020 $cm^{-1}$; spectre R. M. N. (valeurs de δ en $10^{-6}$) : 3 protons méthyliques à 0,9; 12 protons de $CH_2$ à 1,35; 2 protons à 3,32 et 1 à 3,8 (ces valeurs correspondent à des protons en α d'un oxygène). Ces données indiquent le butyl-2 tétrahydropyranne (II), ($R = C_4H_9$), pour lequel la bibliographie

indique $É_{15}$ 65°; $d_{12}$ 0,857. Sa composition a été vérifiée par l'analyse. Le rendement est de 35 %.

B. Ce produit, présent en faible quantité, n'a pas été identifié.

C. $É_{15}$ 67-70°; $n_{20}$ 1,4272; $d_{20}$ 0,8096; R. M. exp., 49,49; R. M. calc. pour $C_{10}H_{20}O$, 49,57; spectre infrarouge à 1120 cm$^{-1}$ (éther-oxyde) et 965 cm$^{-1}$ (hydrogène d'éthylénique disubstitué *trans*); spectre R. M. N. : 3 protons de méthoxy à 3,25; 2 protons vinyliques à 5,32; l'analyse indique un $CH_2$ de plus que (II).




IV IV′

Toutes ces données sont compatibles avec un méthoxy-nonène. On peut penser qu'il s'agit d'un mélange de méthoxy-1 nonène-4 et -5, de structure *trans*, mais dont les isomères *cis* ne sont pas exclus. Ces isomères éventuels n'ont pas pu être séparés par chromatographie. Le rendement est de 25 %.

D. $É_{16}$ 98-101°; $n_{20}$ 1,4715; $d_{20}$ 1,13; R. M. calc., 51,058; R. M. exp. pour $C_9H_{17}Br$, 50,7; l'analyse indique 38,75 % de brome; spectre infrarouge à 965 cm$^{-1}$ (comme pour C); il n'y a pas de bande d'éther-oxyde; spectre R. M. N. : 4 protons à 5,32, dont 2 peuvent être vinyliques comme pour C, et 2 peuvent être attribués à —$CH_2Br$; ces données sont compatibles avec un produit d'action de HBr sur (I) (ou peut-être sur C), le bromo-1 nonène-4 ou -5 (Rdt 25 %) [4].

E. Ce produit est un dibromure : l'analyse donne 55,4 % de brome (calculé pour $C_9H_{18}Br_2$, 55,92); $É_{15}$ 140°; $n_{20}$ 1,4955; $d_{20}$ 1,408; R. M. calc., 59,31; R. M. exp., 59,20. Le rendement est de 10 %.

Le produit inattendu, et dont semblent dériver les autres, est le méthoxy nonène C. Une vérification par synthèse nous a paru nécessaire. Le bromo-1

méthoxy-4 butane forme un magnésien, que nous avons fait réagir sur le pentanal. On obtient ainsi un alcool (III), dont l'ester acétique a été pyrolysé à 480° en éthylénique (IV) et (IV').

$$\underset{(III)}{CH_3O-(CH_2)_4-CH(OH)-C_4H_9} \qquad \underset{(IV)}{CH_3C-(CH_2)_3-CH=CH-C_4H_9}$$

$$\underset{(IV')}{CH_3O-(CH_2)_4-CH=CH-C_3H_7}$$

Le produit formé est identique par ses constantes et par son chromatogramme au mélange C. On sait, que dans ces pyrolyses d'acétates, on obtient de préférence des éthyléniques *trans* [5].

Une nouvelle confirmation de la réaction par $FeCl_3$ a pu être obtenue par la cyclisation du bromo-4 méthoxy-1 nonane (V), isomère de (I), et qu'on obtient par l'alcool (III) au moyen de $PBr_3$. La cyclisation de (V) donne un produit dans le chromatogramme duquel on retrouve de façon dominante les pics A et C et en moindre quantité B et E, ce qui correspond à une plus grande stabilité du groupe méthoxy en position primaire.

Il semble donc que l'action de $FeCl_3$, forme bien le sel d'oxonium précédemment indiqué [2]. Mais cet intermédiaire ne subit pas une évolution univoque avec départ de $CH_3Br$. Une autre scission peut se produire, entre l'oxygène et un carbone cyclique, produisant un départ de HBr.

Voici les constantes des produits intermédiaires obtenus :

| | É (°C/mm Hg). | $n_D$. | $d$. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3O-CH(C_4H_9)-CH_2-CH_2Cl$ ...... | $78/_{15}$ | $n_{21}$ 1,4310 | $d_{21}$ 0,93295 | 60-70 |
| $CH_3O-CH(C_4H_9)-(CH_2)_3-CH_2OH$ .... | $102\text{-}103/_{0,3}$ | $n_{15}$ 1,4415 | $d_{15}$ 0,8862 | 60 |
| $CH_3O-CH(C_4H_9)-(CH_2)_3-CH_2Br$ .... | $95/_{1,5}$ | $n_{18}$ 1,459 | $d_{18}$ 1,1281 | 45-50 |
| $C_4H_9-CH(OH)-(CH_2)_3-CH_2OCH_3$ ..... | $65/_{0,05}$ | $n_{20}$ 1,4385 | $d_{20}$ 0,8965 | 65 |
| $C_4H_9-CH(Br)-(CH_2)_3-CH_2OCH_3$ ..... | $97/_{1,5}$ | $n_{20}$ 1,4588 | $d_{20}$ 1,126 | 45-50 |
| $C_4H_9-CH(OCOCH_3)-(CH_2)_3-CH_2OCH_3$ ..... | $81/_1$ | $n_{20}$ 1,4278 | $d_{22}$ 0,9074 | 95 |

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) A. Kirrmann et Mme L. Wartski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3492.

(2) A. Kirrmann et Hamaide, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 789.

(3) Franck et Liebermann, *Monatsh. für Chem.*, 43, 1922, p. 591.

(4) Crombie, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2997-3008; Paul, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 474.

(5) E. Royals, *J. Org. chem.*, 23, 1958, p. 1822; Ch. de Puy et R. W. King, *Chem. Rev.*, 1960, p. 432.

*(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrochimiques, à potentiel contrôlé, de quelques nitrobenzènes parasubstitués.* Note (*) de MM. **Michel Le Guyader** et **Maurice Le Demezet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], l'un de nous a déjà signalé la possibilité d'obtenir, lors de la réduction préparative, à potentiel contrôlé, des nitrobenzènes parasubstitués, les deux stades hydroxylamine et amine.

Cependant, un certain nombre de substituants para donnent lieu à une réduction directe à 6 électrons; l'impossibilité d'obtenir l'hydroxylamine, en milieu acide, s'expliquant (3) par l'existence de formes paraquinonoïdes intermédiaires, facilement réductibles.

Toutes les réductions décrites ci-dessous, ont été effectuées sur une cathode de mercure en milieu sulfurique.

1. *Réduction du paranitrophénol.* — L'amine a été obtenue très rapidement et avec d'excellents rendements dans les conditions suivantes :

Potentiel de l'électrode de mercure par rapport à l'électrode de référence au calomel (E. C. S.) : — 200 mV; solvant : $H_2SO_4$ à 50 % en poids; température : 70°C.

Le paraaminophénol a été caractérisé à l'état libre (F 184°) (4) et par ses dérivés O-N-diacétylés (F 154°) et N-acétylé (F 170°) (5).

2. *Réduction du paranitranisole et du paranitrophénétole.* — Bergman et James (6) signalent la possibilité d'obtenir les hydroxylamines et amines correspondantes, par réductions successives de ces composés. En ce qui nous concerne, quels que soient le milieu (pH < 2) et la température, nous avons toujours noté une réduction directe à 6 électrons, confirmée par l'étude coulométrique; le produit final est l'aminophénol.

En opérant dans les conditions suivantes : $H_2SO_4$ à 50 % en poids; E (E. C. S.) : — 100 mV; température : 90°C et en utilisant un appareil de Dean et Stark, il est possible de mettre en évidence l'élimination, au cours de la réduction, du méthanol et de l'éthanol.

3. *Réduction de l'acétate de paranitrophényle.* — Cette réduction conduit à l'acétate de paraaminophényle [$H_2SO_4$ N à 10 % d'éthanol; E (E. C. S.) : — 450 mV; température : 20°C].

Cette amine a été caractérisée par son dérivé de condensation sur l'aldéhyde benzoïque. Le N-benzylidène paraaminophényle obtenu fond à 90° (7).

4. *Réduction du benzoate de paranitrophényle.* — On obtient le benzoate de paraaminophényle [$H_2SO_4$ N à 50 % d'éthanol, E (E.C.S.) : — 900 mV; température : 25°C].

Cette amine a été caractérisée à l'état libre (F 154°) ([8]).

5. *Réduction de la paranitro N-phénylaniline.* — $H_2SO_4$ N à 50 % d'éthanol; E (E. C. S.) : — 850 mV; température : 25°C.

La N-phényl paraphénylène diamine obtenue fond à 73° ([9]).

6. *Réduction du paranitroacétanilide.* — $H_2SO_4$ N à 50 % d'éthanol; E (E. C. S.) : — 800 mV; température : 25°C.

Le paraaminoacétanilide obtenu est condensé sur l'aldéhyde benzoïque et conduit au N-benzylidène paraacétanilide ($C_{15}H_{14}N_2O$) inconnu à ce jour (F 169°C).

7. *Réduction du paranitrobenzanilide.* — $H_2SO_4$ N à 50 % d'éthanol; E (E. C. S.) : — 500 mV; température : 25°C.

Le paraaminobenzanilide obtenu a été caractérisé à l'état libre (F 128°C) ([10]).

(*) Séance du 9 mars 1964.

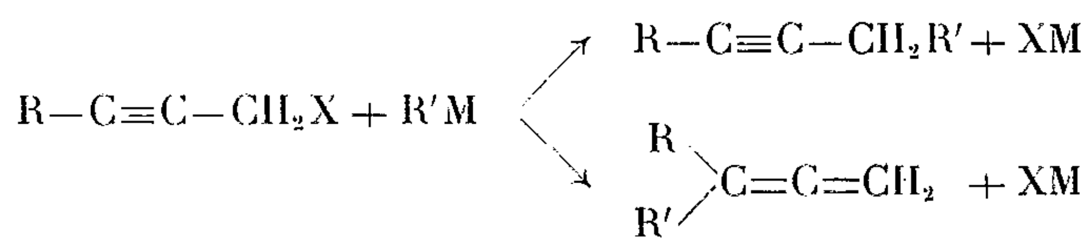
([1]) LE GUYADER et PELTIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2544.
([2]) LE GUYADER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 947.
([3]) STOCESOVA, *Coll. Czech. chem. Comm.*, 14, 1949, p. 615.
([4]) CAESER, *Trans. Amer. chem. Electr. Soc.*, 52, 1927, p. 95.
([5]) CLAISEN, *Lieb. Ann. chem.*, 418, 1919, p. 106.
([6]) BERGMAN et JAMES, *Trans. Far. Soc.*, 50, 1954, p. 60.
([7]) GALATIS, *Ber.*, 59, 1926, p. 849.
([8]) HÜBNER, *Lieb. Ann. chem.*, 210, 1881, p. 379.
([9]) HUBBUCK et LOWY, *Trans. Amer. Electroch. Soc.*, 55, 1929, p. 233.
([10]) HÜBNER, *Lieb. Ann. chem.*, 208, 1881, p. 295.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

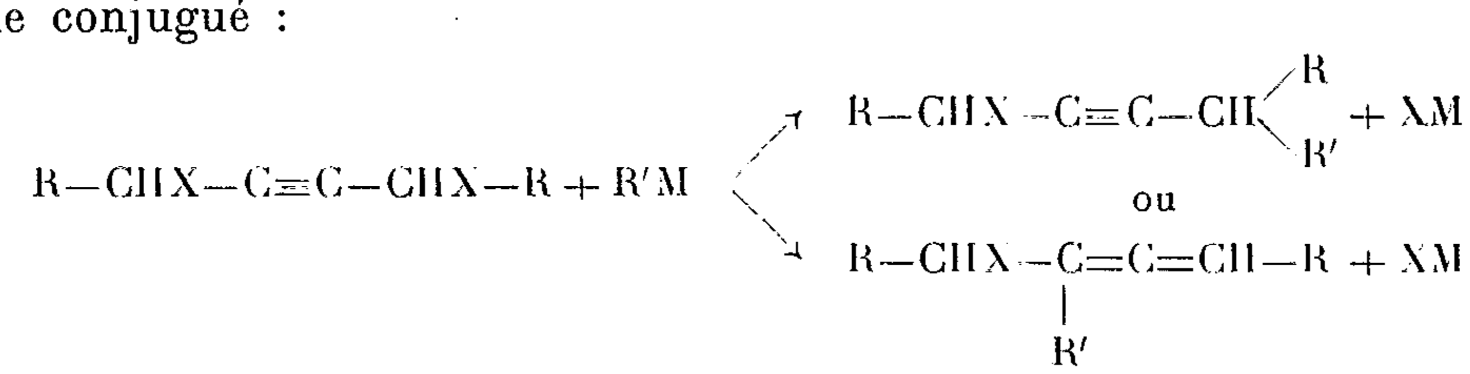
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de transposition du dibromo-*1.4 *butyne*-2. Note (*) de MM. **Élie Michel** et **Clément Troyanowsky**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action, sur le dibromobutyne, d'un organomagnésien en défaut, conduit en général, par une transposition propargylique, à un mélange riche en composé allénique α-bromé. Ces bromures alléniques réagissent avec l'acétate de sodium en donnant, soit un ester allénique, soit un diène conjugué par une seconde transposition. Ils réagissent également avec facilité sur le magnésium.

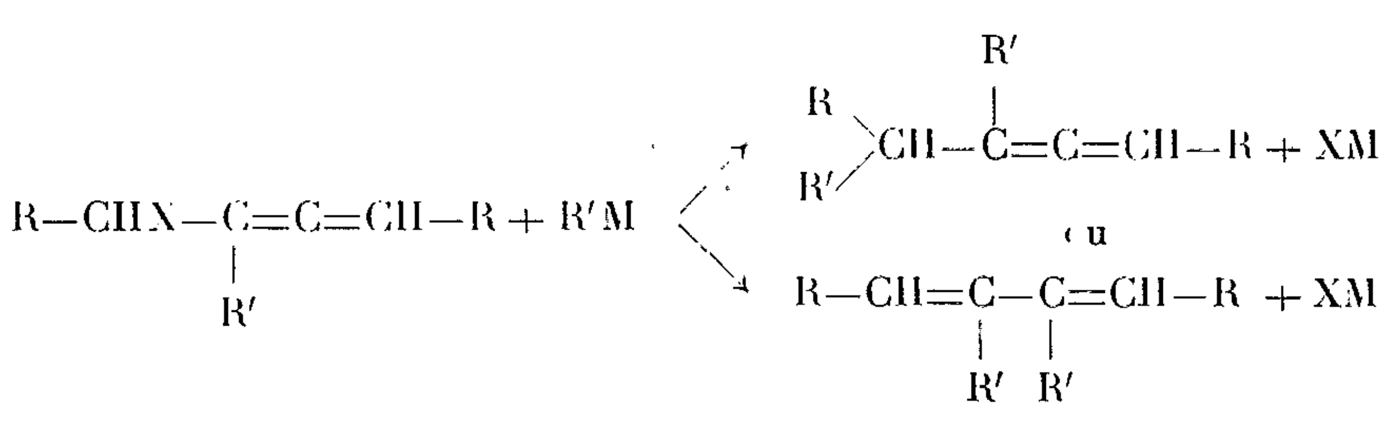
On sait que les composés α-acétyléniques subissent fréquemment une transposition 1-3, qui permet d'obtenir des composés alléniques [(1), (2)] :



Lorsqu'on a affaire à un composé acétylénique α, α'-bisubstitué, cette transposition peut se produire deux fois; dans une première étape, elle conduit à un allène α-substitué, qui peut à son tour se transposer en un diène conjugué :



puis



La littérature offre de nombreux exemples de cette double transposition, dont l'un de nous a proposé le mécanisme il y a une dizaine d'années [(3), (4)]; depuis, le phénomène a été constaté à partir de dérivés alléniques, en particulier par J. C. Traynard (5).

Une telle réaction est particulièrement intéressante si la transposition ne se produit qu'une fois : dans ce cas, la réaction de double décomposition entre un dérivé allénique et son réactif conduit à un nouveau composé allénique, ce qui ouvre la voie à la synthèse systématique d'allènes α- et β-substitués, relativement peu nombreux jusqu'à présent.

Le dibromo-1.4 butyne-2 se prête bien à de telles transpositions. Par action, sur ce corps, d'un organomagnésien en défaut, nous avons obtenu, par les deux réactions possibles, l'acétylénique et l'allénique :

$$BrCH_2-C\equiv C-CH_2Br + RMgX \begin{cases} \rightarrow BrCH_2-C\equiv C-CH_2R + MgBrX \\ \rightarrow CH_2=C=C\begin{matrix} R \\ CH_2Br \end{matrix} + MgBrX \end{cases}$$

$$(R = C_2H_5-,\ n\text{-}C_4H_9-,\ C_6H_5CH_2-,\ C_6H_5-)$$

La réaction se fait aisément, à température ambiante (mieux, en refroidissant légèrement) et donne, avec de bons rendements (70 à 90 % en produit brut), des mélanges très riches en composés alléniques. Seul fait exception le bromure de phénylmagnésium $C_6H_5MgBr$, qui ne donne qu'un faible taux de transposition, et conduit principalement au bromo-1 phényl-4 butyne-2 :

$$BrCH_2-C\equiv C-CH_2-C_6H_5.$$

Les spectres infrarouges des composés alléniques possèdent les bandes intenses, vers 1950 et 850 $cm^{-1}$, caractéristiques des allènes. La bande à 2 200-2 250 $cm^{-1}$, caractéristique de la triple liaison bisubstituée, est toujours peu intense, en raison de la symétrie du groupe $-C\equiv C-$.

Par ailleurs, on constate en général la présence d'une bande peu intense à 1580-1585 $cm^{-1}$. Cette bande caractérise un diène conjugué (produit de l'isomérisation du bromure allénique, ou de la réaction du magnésien sur les deux bromes du produit de départ), et sa faible intensité confirme que l'action, sur le dibromobutyne, d'un défaut de réactif, ne met pratiquement en réaction qu'un seul des atomes de brome.

Les bromo-4 alcoyl-3 butadiènes-1.2 ainsi obtenus sont d'une grande fragilité : ils s'altèrent assez rapidement, dès — 10°C, à l'obscurité et en atmosphère inerte. En outre, un chauffage bref à une température modérée (80°C) entraîne un début d'isomérisation de ces allènes en diènes conjugués. En présence des supports inertes utilisés pour la chromatographie en phase gazeuse, cette isomérisation est totale, ce qui a interdit, jusqu'à présent, le dosage des différents isomères.

La purification des bromures alléniques, et leur réarrangement thermique en diènes 1-3, feront l'objet d'une publication ultérieure.

L'aisance avec laquelle ces bromures se transposent en diènes conjugués montre la réactivité des bromes en $\alpha$ d'un groupement allénique. Ceci est confirmé :

1° par l'obtention aisée de l'organomagnésien correspondant; contrairement à certaines indications de la littérature (6), la réaction est très —voire trop— facile, et la difficulté n'est pas d'obtenir un magnésien,

mais d'éviter ses réactions secondaires. Les premiers essais semblent en effet conduire à des produits plus compliqués que ceux normalement attendus;

2° par l'action de l'acétate de sodium anhydre, en milieu acétique : dans le cas des substituants purement aliphatiques (bromo-4 éthyl-3 butadiène-1.2 et bromo-4 *n*-butyl-3 butadiène-1.2), on obtient le dérivé allénique acétoxylé, avec de bons rendements :

$$CH_2{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup CH_2Br\\ \diagdown R\end{matrix} + CH_3COONa \rightarrow CH_2{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup CH_2OCOCH_3\\ \diagdown R\end{matrix} + NaBr$$

$$(R- = C_2H_5-,\ n\text{-}C_4H_9-).$$

Il n'y a pas davantage de transposition avec le bromo-1 phényl-4 butyne-2, qui fournit un acétate acétylénique

$$C_6H_5CH_2-C{\equiv}C-CH_2OCOCH_3$$

En revanche, le bromo-4 benzyl-3 butadiène-1.2 réagit avec transposition, et conduit au benzyl-2 acétoxy-3 butadiène-1.3 :

$$\begin{matrix} & & CH_2C_6H_5 & \\ & & | & \\ CH_2{=}C & - & C{=}CH_2 & \\ | & & & \\ OCOCH_3 & & & \end{matrix}$$

On voit donc :

— qu'on peut aisément mettre en réaction un seul des bromes du dibromo-1.4 butyne-2;

— que l'action des organomagnésiens aliphatiques donne un taux élevé de transposition, alors que le bromure de phénylmagnésium ne donne que peu d'allénique;

— que les allènes α-bromés obtenus sont très réactifs, et conduisent facilement aux dérivés acétoxy- correspondants, avec ou sans transposition, selon les cas;

— enfin, qu'on obtient facilement le magnésien d'un bromure α-allénique, ce qui devrait ouvrir la voie à la préparation de composés β-alléniques, encore à peu près inconnus.

(*) Séance du 9 mars 1964.


(1) CH. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 16.

(2) M. GAUDEMAR, *Thèse*, Paris, 1956.

(3) C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 618.

(4) C. TROYANOWSKY, *Thèse*, Paris, 1954.

(5) J. C. TRAYNARD, *Thèse*, Marseille, 1961.

(6) Y. PASTERNAK, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1750.



(*Laboratoire de Chimie physique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie,* 10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes cobaltothiocyaniques de quelques hétérocycles azotés*. Note (*) de M. **Pierre Mesnard** et Mlle **Jeanne Laguebeau**, présentée par M. René Fabre.

De nombreuses bases organiques donnent, par action d'un réactif à base de cobaltothiocyanate d'ammonium, des complexes insolubles, dont la composition est identique, ou du moins très voisine, dans la série de la pyridine et de l'isoquinoléine; la pyrazine se comporte différemment.

Au cours d'une étude systématique de la précipitation des bases organiques par un réactif au cobaltothiocyanate d'ammonium, nous avons été amenés à préparer et à décrire un certain nombre de complexes nouveaux appartenant à diverses séries chimiques. La présente Note a trait aux hétérocycles azotés : dérivés de la pyridine, isoquinoléine, pyrazine.

Préparation des complexes. — Ils sont obtenus par mélange de la base ou de sa solution aqueuse et d'un excès de réactif ainsi préparé : une solution de 2,38 g de chlorure de cobalt à 2 $H_2O$ (soit environ 0,01 mole), dans 250 ml d'eau distillée, est ajoutée à une solution de 4,6 g de thiocyanate d'ammonium (soit environ 0,06 mole) dans 100 ml d'eau distillée. La coloration rouge violet du mélange est en accord, d'après les travaux de Lehné ([6]) avec la présence prédominante de l'ion $Co(SCN)_4^{--}$, responsable de la formation des complexes.

Méthodes analytiques. — Le cobalt est dosé par gravimétrie après transformation en sulfate par traitement à l'acide sulfurique concentré à chaud. Le résidu rose est calciné à une température ne dépassant pas + 450°C.

L'ion thiocyanate, libéré par destruction à l'acide nitrique dilué à 1/10, est précipité par le nitrate d'argent en solution 0,1 N. On peut alors, soit doser l'excès de nitrate d'argent mis en expérience, soit peser le thiocyanate d'argent obtenu.

La base peut être évaluée, lorsqu'elle est suffisamment forte, d'après la courbe de titrage par l'acide chlorhydrique N établie avec l'appareil Titromatic de Quéré.

Lorsque cette mesure n'est pas possible, il faut avoir recours au dosage de l'azote total par la méthode de Dumas mise en œuvre avec l'appareil d'Étienne et Herrmann ([4]). Il faut évidemment tenir compte de l'azote correspondant à l'ion thiocyanate.

Pour les complexes des dérivés de la pyridine et de l'isoquinoléine, l'ion thiocyanate a été dosé par volumétrie, la base d'après les courbes de titrage; pour le complexe de pyrazine, l'ion thiocyanate a été dosé par gravimétrie, la base d'après l'azote total.

*Complexes cobaltothiocyaniques des dérivés de la pyridine :*

1. Cobaltothiocyanate de méthyl-3 pyridine [Co $(SCN)_2$ $(C_6H_7N)_4$].

Poudre microcristalline rose, F voisin de + 164°C.

Analyse : calculé %, Co 10,76; SCN 21,18; base 68,04; trouvé %; Co 10,77; SCN 21,15; base 67,19.

2. Cobaltothiocyanate de diméthyl-3.4 pyridine [Co $(SCN)_2$ $(C_7H_9N)_4$].

Poudre microcristalline lilas, F voisin de + 179°C.

Analyse : calculé %, Co 9,77; SCN 19,23; base 70,98; trouvé %, Co 9,74; SCN 19,53; base 70,81.

3. Cobaltothiocyanate de N-méthylaminométhyl-2 méthyl-6 pyridine (ou méthyl-6 picolyl-2 méthylamine) [Co$(SCN)_2$ $(C_7H_{12}N_2)_2$].

Poudre microcristalline lilas, F voisin de + 212°C.

Analyse : calculé %, Co 13,18; SCN 25,92; base 60,88; trouvé %, Co 13,32; SCN 25,67; base 61,1.

*Complexe cobaltothiocyanique de l'isoquinoléine* [Co $(SCN)_2$ $(C_9H_7N)_4$].

Poudre microcristalline rose, F voisin de + 175°C.

Analyse : calculé %, Co 8,53; SCN 16,78; base 74,68; trouvé %, Co 8,43; SCN 17,00; base 74,59.

*Complexe cobaltothiocyanique de la pyrazine* [Co $(SCN)_2$ $(C_4H_4N_2)_2$, 6 $(C_4H_4N_2$, HSCN)].

Poudre microcristalline beige rosé, F voisin de + 184°C.

Analyse; calculé %, Co 5,04; SCN 33,69; N total 28,74; trouvé %, Co 5,08; SCN 33,54; N total 28,81.

Conclusion. — Les complexes cobaltothiocyaniques des dérivés de la pyridine et de l'isoquinoléine répondent au même type de structure et sont semblables à ceux déjà signalés pour la pyridine elle-même [(2), (3), (5), (7), (8)] et la méthyl-2 pyridine (1). Ils résultent de la combinaison d'une mole de thiocyanate de cobalt et de 4 moles de base. Le complexe de la N-méthylaminométhyl-2 méthyl-6 pyridine, avec 2 moles de base, fait cependant exception. Le cobaltothiocyanate de pyrazine est différent et comporte, outre 2 moles de base, 4 moles de thiocyanate de pyrazine.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Bhattacharya et Sinha, *J. Indian. Chem. Soc.*, 32, 1955, p. 414.
(2) Bose, *Phil. Mag.*, 5, 1928, p. 1048.
(3) Dubsky, *Mikrochem. Festschr. von Hans Molisch*, 1936, p. 59.
(4) A. Étienne et J. Herrmann, *Chim. Anal.*, 33, 1951, p. 373.
(5) Hantzsch, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 166, 1927, p. 237.
(6) Lehné, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 76.
(7) Pfeiffer et Tilgner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 58, 1908, p. 43.
(8) Spacu et Dick, *Z. anal. Chem.*, 32, 1902, p. 299.

(*Laboratoire de Chimie
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

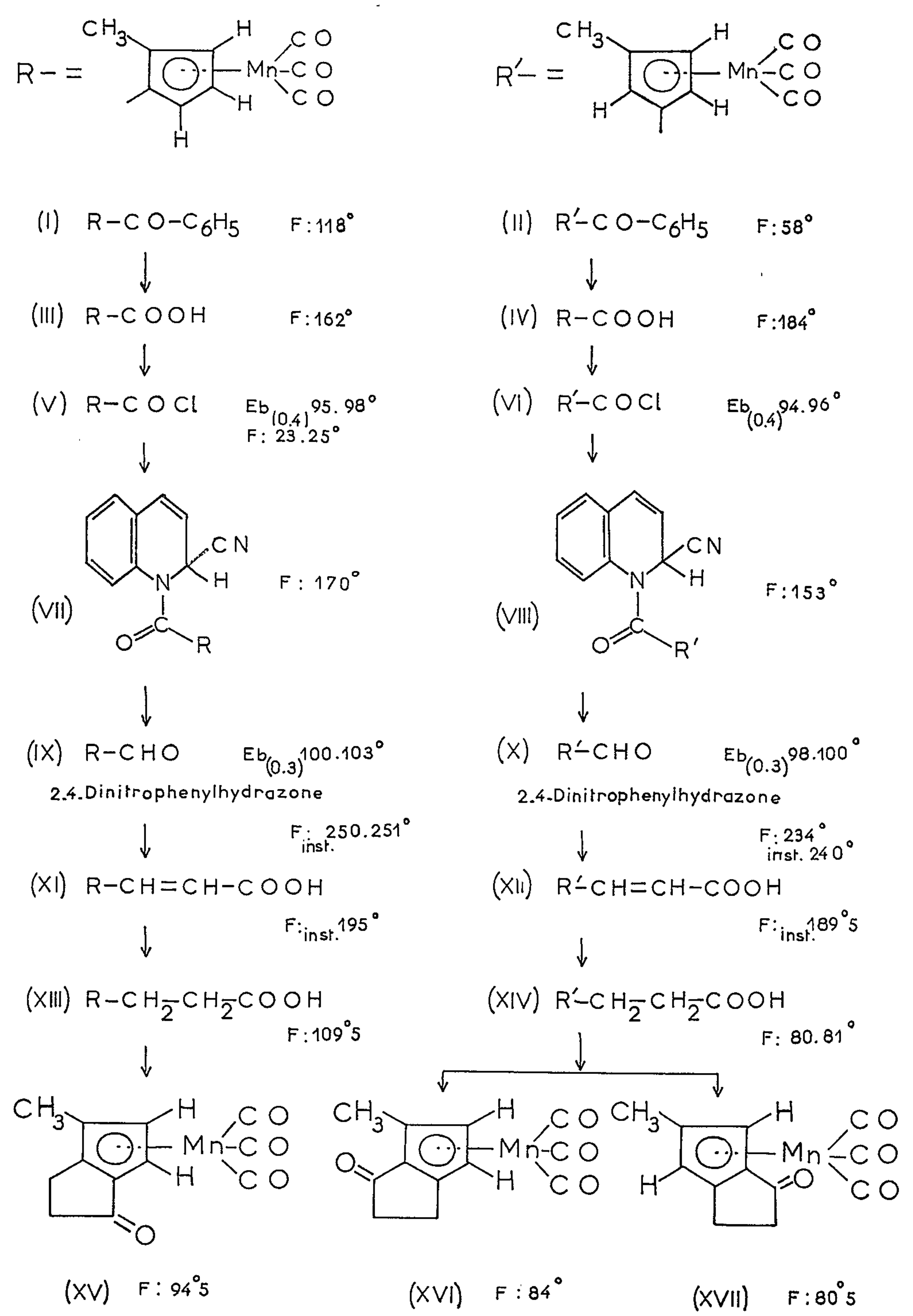
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des isomères disubstitués du cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle.* Note (*) de M. **Étienne Cuingnet** et Mlle **Michèle Adalbéron**, présentée par M. René Fabre.

Préparation du 1-(2'-carboxyéthyl) 2-méthyl-CPMC, du 1-(2'-carboxyéthyl) 3-méthyl-CPMC, à partir du 1-carboxy 2-méthyl-CPMC et du 1-carboxy 3-méthyl-CPMC. Détermination de la structure par cyclisation en 3-, 4- et 5-méthyl 1.2-(1'-oxotriméthylène)-CPMC. Comportement chromatographique sur gel de silice en couches minces.

Selon l'hypothèse vérifiée par Tirouflet (1) en série ferrocénique, la détermination du nombre de cyclanones formées par action de l'acide polyphosphorique sur les isomères 1.2- et 1.3- du carboxyéthylméthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle permet d'établir la structure de ces acides et celle des composés dont ils dérivent par dégradation ou synthèse.

Les cétones (I-II), préparées par benzoylation du méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle (méthyl-CPMC) [(2), (3), (7)] sont dégradées en carboxy-méthyl-CPMC (III-IV) (4). Les acides sont ensuite transformés en chlorures d'acides (V-VI) par le chlorure de thionyle dans le tétrachlorure de carbone en présence d'une trace de pyridine. Dans les conditions de la réaction de Reissert (5), les chlorures réagissent avec l'acide cyanhydrique anhydre et la quinoléine, ils conduisent aux 1-acyl 1.2-dihydroquinaldo 2-nitriles correspondants (VII-VIII) que l'acide sulfurique 10 N à l'ébullition scinde en acide quinaldique et méthyl-CPMC-carboxaldéhydes. Le 2-méthyl-(IX) et le 3-méthyl-CPMC 1-carboxaldéhyde (X), préparés en mélange par Riemschneider (6), sont isolés par entraînement à la vapeur et caractérisés sous forme de 2.4-dinitrophényl-hydrazones; ils réagissent avec l'acide malonique dans la pyridine-pipéridine à 105° avec formation des acides (XI-XII) : 1-(2'-carboxy-vinyl)2-méthyl-CPMC et 1-(2'-carboxyvinyl)3-méthyl-CPMC. Après purification par sublimation sous vide poussé, les acides éthyléniques sont réduits par hydrogénation sur nickel Raney dans l'éthanol à 95° en 1-(2'-carboxyéthyl)2-méthyl-CPMC (XIII) et 1-(2'-carboxyéthyl)3-méthyl-CPMC (XIV). L'acide (XIII), traité par l'acide polyphosphorique à 105°, fournit une seule cyclanone : 1.2-(1'-oxotriméthylène) 3-méthyl-CPMC(XV), Rdt 89 %. Dans les mêmes conditions, l'isomère (XIV) conduit à la formation de deux cétones cycliques avec un rendement global identique : 1.2-(1'-oxotriméthylène) 5-méthyl-CPMC (XVI) et 1.2-(1'-oxotriméthylène) 4-méthyl-CPMC (XVII). Séparées par chromatographie sur alumine activée (élution : benzène-éther éthylique 9-1), les cyclanones (XVI-XVII) sont isolées après sublimation sous vide dans les proportions respectives 3-4.

Les spectres ultraviolets des trois cétones isomères sont très voisins : (XV) $\lambda_{max}$ 220 à 250 et 342 m$\mu$; $\lambda_{min}$ 307 m$\mu$; (XVI) $\lambda_{max}$ 220 à 250 et 340 m$\mu$; $\lambda_{min}$ 307 m$\mu$; (XVII) $\lambda_{max}$ 220 à 250 et 341 m$\mu$; $\lambda_{min}$ 306 m$\mu$.



Les spectres infrarouges se différencient plus nettement et permettent de caractériser les carbonyles coordonnés au manganèse et la fonction cétonique sur le cycle : (XV) : bandes à 2 059, 1992, 1949 et 1724 $cm^{-1}$; (XVI) : bandes à 2 062, 1972 et 1701 $cm^{-1}$; (XVII) : bandes à 2 049, 1980, 1961 et 1733 $cm^{-1}$.

La structure des cyclanones (XVI-XVII) a été proposée en fonction du comportement chromatographique sur gel de silice selon la technique de Stahl. Sur ce support, la migration des dérivés du méthyl-CPMC, substitués sur le cycle par un groupement électroattractif — pour un couple d'isomères — est fonction de la structure. En règle générale, les isomères 1.2- présentent des valeurs $R_f$ supérieures à celles des isomères 1.3-. Cette observation permet d'établir une relation entre la valeur $R_f$ et le nombre d'atomes d'hydrogène portés par les carbones du cycle pentagonal en $\alpha$ du groupement électroattractif.

| Dérivés disubstitués. | 1.2-($R_f \times 100$). | 1.3-($R_f \times 100$). |
|---|---|---|
| Acétyl-méthyl-CPMC ([a]) | 31,3 | 23,3 |
| Benzoyl-méthyl-CPMC ([a]) | 48,0 | 39,3 |
| Cinnamoyl-méthyl-CPMC ([a]) | 44,7 | 33,3 |
| Carbométhoxy-méthyl-CPMC ([a]) | 50,0 | 42,0 |
| N-phénylcarboxamido-méthyl-CPMC ([b]) | 56,0 | 50,6 |

Cyclanones : ([a]) (XV) = 14,7; (XVI) = 18,7; (XVII) = 10,6.

([a]) $SiO_2$ 0,5 mm, benzène anhydre en chambre saturée.
([b]) $SiO_2$ 0,5 mm, acétate d'éthyle-chloroforme-benzène (40-60-100).
Révélation par décomposition photochimique (lampe à 254 mμ, Quarz-lampen-Hanau, type NK6/20).

(*) Séance du 9 mars 1964.

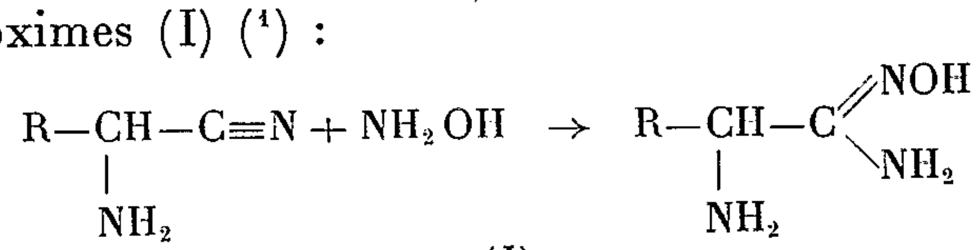
(1) J. TIROUFLET, G. TAINTURIER et R. DABARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2403.
(2) J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGINN et M. SIZEN KLOVE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2995.
(3) R. RIEMSCHNEIDER et H. G. KASSAHN, *Z. Naturforsch.*, 14 *b*, 1959, p. 348.
(4) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 463 et 257, 1963, p. 715.
(5) O. BAYER, *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, 11, n° 1, 1954, p. 292.
(6) R. RIEMSCHNEIDER et K. PETZOLDT, *Z. Naturforsch.*, 17, 1962, p. 785.
(7) Le Docteur T. H. Coffield nous a procuré le méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle utilisé pour ce travail.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les amino-3 amidoximes. Synthèse et acylation de l'amino-3 propanamidoxime.* Note (*) de M^lle **Huguette Gonçalves** et M. **Ferdinand Mathis**, transmise par M. Max Mousseron.

L'amino-3 propanamidoxime a été préparée ainsi que ses deux chlorhydrates. Les $pK_a$ de la base ont été mesurés. L'action des anhydrides d'acide sur cette base conduit à des acylamino-3 (O-acyl) propanamidoximes. Le monochlorhydrate d'amino-3 méthyl-2 propanamidoxime est aussi décrit.

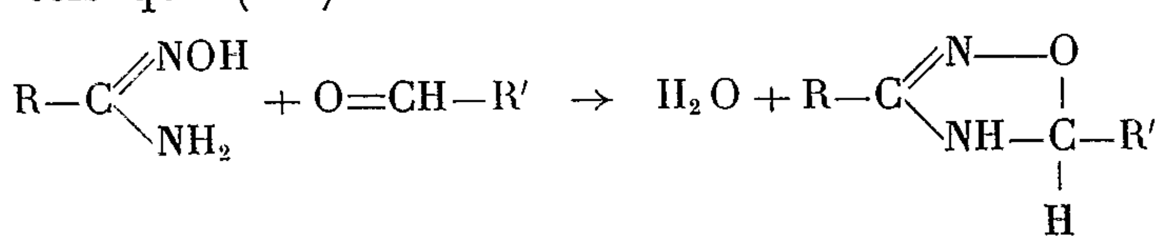
Les amino-2 nitriles réagissent sur l'hydroxylamine en donnant des amino-2 amidoximes (I) [1] :



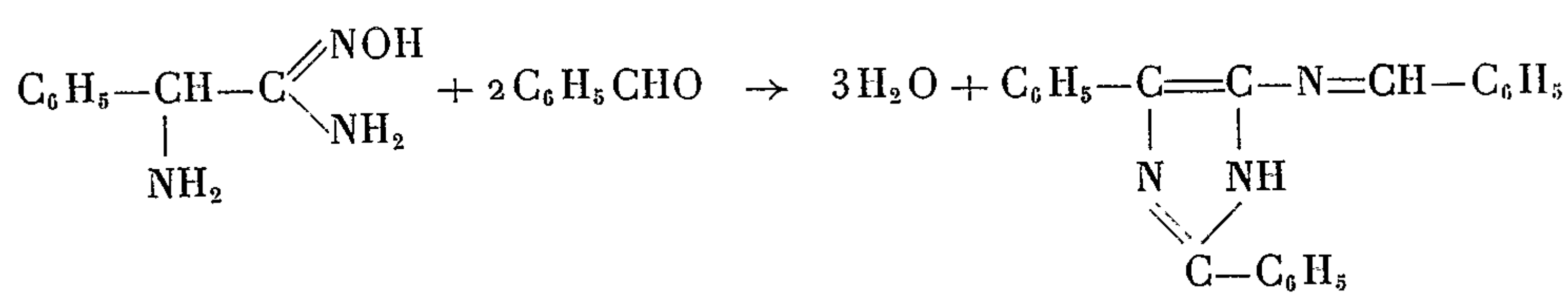
(I)

dont les réactions de cyclisation sont intéressantes [1].

Alors que les amidoximes à fonction simple donnent avec les aldéhydes des oxadiazolines (II) [2], l'amino-2 phényl-2 acétamidoxime conduit, dans ce cas, à une réaction de cyclisation portant à la fois sur les deux groupements fonctionnels avec formation de dérivés d'amino-4 imidazoles substitués tels que (III).

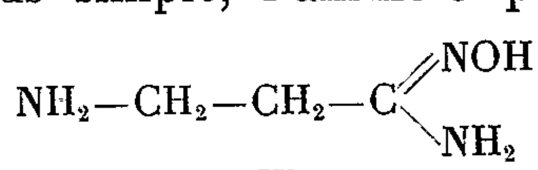


(II)



(III)

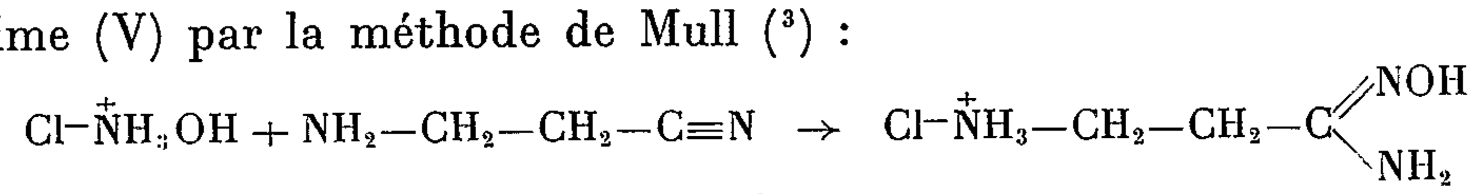
Nous avons cherché à reproduire des réactions analogues avec les amino-3 amidoximes, dont la plus simple, l'amino-3 propanamidoxime



(IV)

n'avait, été obtenue jusqu'ici, semble-t-il, que sous forme de chlorhydrate [3].

*Préparation d'amino-3 amidoximes.* — L'action de l'hydroxylamine sur l'amino-3 propane nitrile conduit à un produit difficile à purifier. Par contre on obtient aisément le monochlorhydrate d'amino-3 propanamidoxime (V) par la méthode de Mull [3] :



(V)

Nous avons préparé de la même façon le chlorhydrate d'amino-3 méthyl-2 propanamidoxime (F 151°C).

*Analyse :* $C_4H_{12}N_3OCl$, calculé %, C 31,19; H 7,85; N 27,29; Cl 23,02; trouvé %, C 30,97; H 7,86; N 27,11; Cl 22,97.

Le dichlorhydrate d'amino-3 propanamidoxime (F 182°C) (VI) a été obtenu par action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le monochlorhydrate (V) en solution dans un mélange eau-alcool.

*Analyse :* $C_3H_{11}N_3OCl_2$, calculé %, C 20,47; H 6,30; N 23,88; Cl 40,29; trouvé %, C 20,63; H 6, 25; N 23,80; Cl 40,30.

L'action du méthylate de sodium sur le monochlorhydrate (V) ou sur le chlorhydrate d'amino-3 (O-acétyl) propanamidoxime (XI), conduit à l'amino-3 propanamidoxime (IV), très hygroscopique (F 119-120°C).

*Analyse :* $C_3H_9N_3O$, calculé %, C 34,98; H 8,81; N 40,80; trouvé %, C 35,37; H 8,99; N 40,76.

*Basicité.* — L'ionisation basique de l'amino-3 propanamidoxime se fait en deux stades, vraisemblablement :

$$NH_2-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow NH_2\end{matrix} + H^+ \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_3-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow NH_2\end{matrix} \quad \text{(VII)}$$

$$NH_3^+-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow NH_2\end{matrix} + H^+ \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_3-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow \overset{+}{N}H_3\end{matrix} \quad \text{(VIII)}$$

Nous avons mesuré les $pK_a$ correspondant à ces deux ionisations, à partir des solutions aqueuses de (IV), (V) et (VI).

La première ionisation se fait très vraisemblablement sur le groupement aminé en 3 suivant (VII) : le $pK_a$ correspondant est 9,1. Ce groupement est moins basique que celui d'une amine aliphatique ($NH_2—CH_2—CH_3$ : $pK_a$ 10,53) et à peu près autant que l'ammoniac : $pK_a$ 9,25.

Le $pK_a$ de la deuxième ionisation, suivant (VIII), est égal à 4,1. Ce groupement est moins basique que dans une amidoxime ordinaire

$$CH_3—CH_2—C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow NH_2\end{matrix} \; : pK_a\ 5{,}9\ (^1).$$

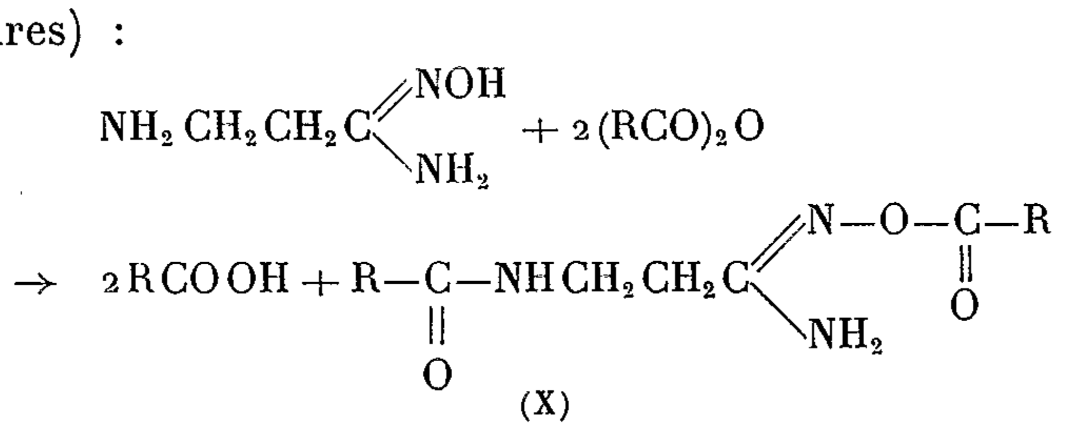
*Réactions d'acylation et de désacylation.* — Les amidoximes réagissent sur les anhydrides d'acide pour donner des O-acyl amidoximes (IX) (4) :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow NH_2\end{matrix} + (R'CO)_2O \rightarrow R'COOH + R-C\begin{matrix}\nearrow N-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'\\ \searrow NH_2\end{matrix} \quad \text{(IX)}$$

L'acylation de l'oxhydryle empêche ensuite celle du groupement $NH_2$ (1). Il n'en est pas de même du groupement $NH_2$ en 3 des amino-3 amidoximes.

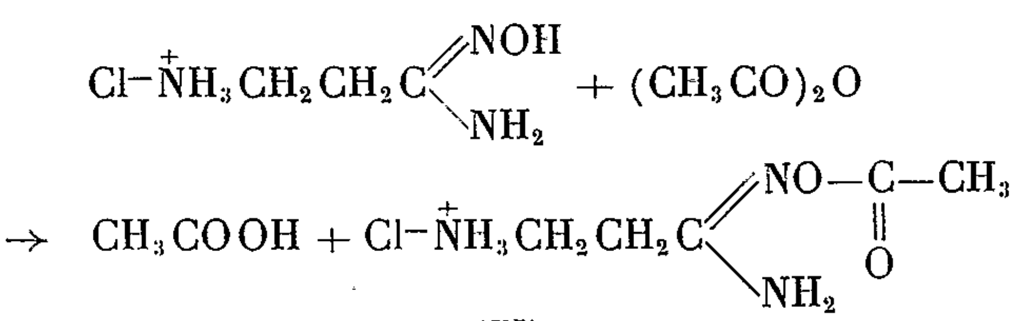
Effectivement, l'action des anhydrides d'acide sur l'amino-3 propanamidoxime (IV) nous a toujours conduits à des acylamino-3 (O-acyl) propana-

midoximes (X) (même si les réactifs sont utilisés seulement en quantités équimoléculaires) :



(X)

Le monochlorhydrate (V) réagit sur les anhydrides d'acide [par exemple $(CH_3CO)_2O$] comme une amidoxime ordinaire, ce qui peut être une confirmation de la structure ionique que nous lui avons attribuée :



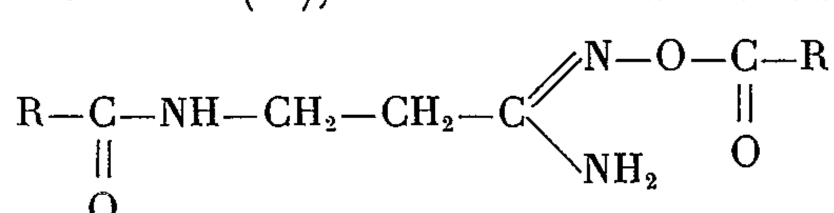
(XI)

(XI) fond avec décomposition à 163-164°C.

*Analyse :* $C_5H_{12}N_3O_2Cl$, calculé %, C 32,99; H 6,65; N 23,09; Cl 19,48; trouvé %, C 32,97; H 6,61; N 23,42; Cl 19,13.

L'action de réactifs basiques [$CH_3ONa$, $NH_3$, $CO_3HNa$, $(CH_2)_5NH$] sur le chlorhydrate (XI) conduit non pas à l'amino-3 (O-acétyl) propanamidoxime, mais toujours à l'amino-3 propanamidoxime (IV).

Le tableau ci-après donne les points de fusion de quelques acylamino-3 (O-acyl) propanamidoximes (X), et les résultats d'analyses.



(X)

| R. | F (°C). | C % | | H % | | N % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | calc. | tr. | calc. | tr. | calc. | tr. |
| $CH_3$ | 134 -135 | 49,75 | 49,73 | 6,56 | 6,68 | 24,87 | 24,73 |
| $CH_3—CH_2$ | 146,5-147,5 | 50,27 | 50,29 | 7,97 | 8,05 | 19,55 | 19,71 |
| $CH_3CH_2CH_2$ | 148 -149 | 54,37 | 54,22 | 8,71 | 8,78 | 17,29 | 17,33 |
| $C_6H_5$ | 148,5-149 | 65,65 | 65,44 | 5,51 | 5,52 | 13,51 | 13,83 |
| $C_6H_5CH=CH$ | 171 -172 | 69,48 | 69,46 | 5,83 | 5,83 | 11,58 | 11,65 |

L'étude des propriétés de ces composés est poursuivie.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J. Barrans, *Thèse* [*Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 25, 1961 (imprimé en 1963), p. 8.]

(2) F. Tiemann, *Ber.*, 22, 1889, p. 2412.

(3) R. P. Mull, P. Schmidt, M. R. Dapero, J. Higgins et M. J. Weisbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3769.

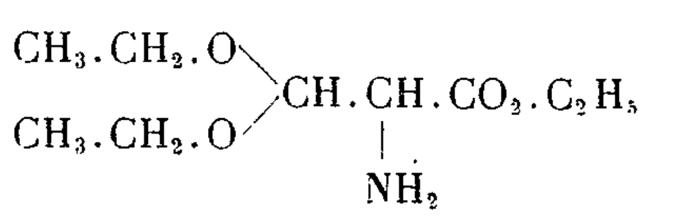
(4) F. Tiemann, *Ber.*, 17, 1884, p. 1689.

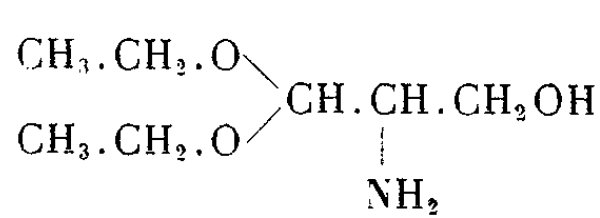
(*C. N. R. S., Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur l'hydroxy-3 amino-2 propanal, (dl-amino-2 désoxy-2 glycéraldéhyde).* Note (*) de MM. **Serge David** et **Alain Veyrières**, transmise par M. Raymond Cornubert.

A. Wohl et H. Schweitzer [1] ont décrit la préparation de l'hydroxy-2 amino-3 propanal et plus récemment R. Kuhn et H. Fischer [2] ont obtenu l'amino-2 désoxy-2 D-érythrose et l'amino-2 désoxy-2 D-thréose, mais on n'a pas encore décrit l'amino-2 désoxy-2 glycéraldéhyde, le plus simple des sucres aminés. Nous rapporterons ici quelques tentatives dans cette direction.

Nous avons préparé l'amino-2 diéthoxy-3.3 propanoate d'éthyle (I) selon une méthode connue [3] et nous l'avons réduit en solution éthérée par $LiAlH_4$. L'huile jaune clair, un peu visqueuse, douée d'une faible odeur ammoniacale, ainsi obtenue avec un rendement de 95 %, bout à 90-95°C sous 0,08 mm de mercure et possède un spectre infrarouge compatible avec la structure (II) (NH ou OH liés, 3 289, 3 226 et 3 125 $cm^{-1}$; $NH_2$, 1587 $cm^{-1}$; $CH_2OH$, 1370, 1342 et 1064 $cm^{-1}$; C—O—C, 1117 $cm^{-1}$). On peut aisément la caractériser par son *oxalate neutre*, F 150-151°. ($C_{16}H_{36}O_{10}N_2$, calculé %, C 46,14; H 8,71; N 6,73; trouvé %, C 46,01; H 8,65; N 6,76. Dosage d'acide oxalique : calculé, 21,6; trouvé 21,7 %.) En ajoutant la quantité calculée de baryte à une solution aqueuse de l'oxalate, en filtrant et en évaporant à sec, on peut récupérer quantitativement l'amine purifiée. Nous avons également préparé le O, N-*bis-dinitro-3.5 benzoate*, recristallisable dans le mélange alcool-benzène, F 171-173° (déc.). $C_{21}H_{21}O_{13}N_5$, (calculé %, C 45,74; H 3,84; N 12,70; trouvé %, C 45,74; H 3,77; N 12,70.)


(I)

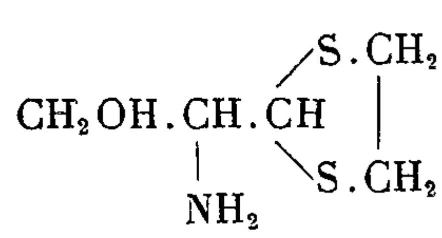

(II)

L'acétal (II) de l'amino-2 désoxy-2 glycéraldéhyde est traité pendant 15 h à la température ambiante par l'acide chlorhydrique 12 N. Par évaporation à sec à 15° on obtient une poudre blanche amorphe soluble dans l'eau, purifiable par dissolution dans le méthanol et précipitation à l'éther. Elle est stable sous vide, mais très hygroscopique, et se liquéfie en 1 h à l'air en donnant une résine rouge. La solution n'est stable qu'aux pH inférieurs à 3 et jaunit dès le pH 4. Elle devient brun rouge en milieu alcalin. On peut cependant examiner son spectre de résonance magnétique nucléaire immédiatement après la dissolution dans l'oxyde de deutérium. Il n'y a pas de bandes $CH_3$ dans ce spectre, ce qui indique, à la précision de la mesure, qu'il n'y a pas plus de 5 % d'acétal encore présent dans le

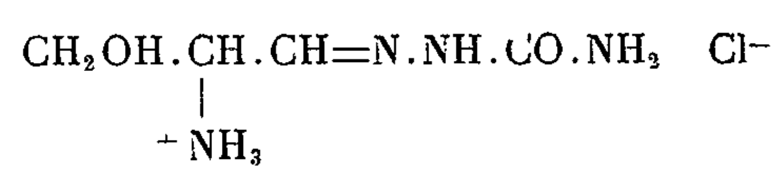
produit. De plus, contrairement à l'acétal, la poudre obtenue réduit à froid la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent. On n'obtient que des traces de DL-sérine (mise en évidence par chromatographie sur papier) par oxydation par l'oxyde mercurique ou l'oxyde d'argent, et pas de glycéraldéhyde dans un essai de désamination nitreuse qui entraîne une décomposition intense. Par la phénylhydrazine, nous avons pu préparer l'osazone du glycéraldéhyde, avec un rendement de quelques pour-cent (le rendement est tout aussi bas à partir du glycéraldéhyde lui-même pur; la D-thréosamine donne la D-thréosazone avec un rendement de 10 %).

En traitant la poudre amorphe par l'éthanedithiol, nous avons obtenu un *cycloéthylène mercaptal* (III) dont l'oxalate est bien cristallisé, F 174-175°. (Rdt 48 %; on peut aussi obtenir ce composé dans les mêmes conditions à partir de l'acétal de départ, mais nous avons vu qu'il y avait lieu de supposer qu'il n'en restait plus dans la poudre amorphe). ($C_{12}H_{24}O_6N_2S_4$, calculé %, C 34,27; H 5,75; N 6,66; trouvé %, C 34,31; H 5,85; N 6,57.) Ce mercaptal donne par désulfuration au nickel de Raney l'amino-2 propanol-1, déjà décrit (4), caractérisé par l'oxalate, F 165-166°.

Nous avons une indication de plus que la poudre amorphe contient le chlorhydrate de l'amino-2 désoxy-2 glycéraldéhyde dans le fait qu'elle donne une *semicarbazone* dont on peut recristalliser le chlorhydrate (IV) à partir du méthanol, F 155-156°. ($C_4H_{10}O_2N_4$, ClH, calculé %, C 26,31; H 6,07; N 30,68; Cl 20,0; trouvé %, C 26,33; H 6,32; N 30,76; Cl 20,1.) *Spectre infrarouge :* bandes amides (I) et (II), 1675, 1577; $\nu$ (C—N), 1639, 1618 (?); alcool primaire, 1053; $\delta$ (NH), 766 $cm^{-1}$ [*cf.* (5)]. *Spectre ultraviolet :* $\lambda_{max}$ 228 m$\mu$, ($\varepsilon$ 8 200) ($H_2O$).



(III)



(IV)

Avec le chlorhydrate de dinitro-2.4 phénylhydrazine, on obtient un précipité cristallin, F 187-189°, dont la composition correspond à celle d'un méthanolate de la dinitrophénylhydrazone chlorhydrate de l'amino-2 désoxy-2 glycéraldéhyde. ($C_9H_{12}O_5N_5$ Cl, $CH_3OH$, calculé %, C 35,53; H 4,73; N 20,73; trouvé %, C 34,75; H 4,73; N 20,91.)

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) *Ber.*, 40, 1907, p. 92.
(2) *Liebigs Ann. Chem.*, 641, 1961, p. 152.
(3) *The Chemistry of Penicillin*, p. 512.
(4) P. Karrer et P. Portmann, *Helv. Chim. Acta*, 1948, p. 1619.
(5) W. T. H. Davison et P. E. Christie, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3389.

*(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)*

GÉOLOGIE DYNAMIQUE. — *La formation des chaînes méditerranéennes*. Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les données accumulées depuis la guerre sur le pourtour de la Méditerranée incitent aux efforts de synthèse, en particulier pour ce qui concerne les chaînes tertiaires de type alpin. J'aimerais essayer, dans cette perspective, de relier certains faits entre eux, et ceci d'un point de vue dynamique. Le raisonnement fera appel à la continuité des efforts en jeu, dans le temps et l'espace, et il s'appliquera à trois problèmes délicats, mais peut-être décisifs, la formation de l'arc de Gibraltar, les cisaillements récents de l'Afrique du Nord, la disjonction probable du bloc corso-sarde et du bâti européen.

*L'arc de Gibraltar*. — A regarder les cartes géologiques ou, encore, un schéma remarquable dessiné par Paul Fallot ([1]), une évidence s'impose : les cordillères bétiques d'une part, les chaînes littorales du Maghreb d'autre part, ne se prolongent pas vers l'Ouest pour se perdre séparément dans l'Atlantique. Mais elles constituent un seul ensemble orogénique dont les branches espagnole et africaine se courbent et se rejoignent en donnant l'arc de Gibraltar. La disposition des unités rifaines est particulièrement suggestive. Et la complexité des structures n'enlève rien à ce qui est un fait; elle nous conduit seulement à une autre remarque.

La chaîne ibéro-berbère — qui est une — est en effet caractérisée par d'innombrables écailles, chevauchements ou charriages, tous accidents datant du Tertiaire, impliquant des mouvements perpendiculaires à la direction générale du système montagneux, et ne pouvant être tous expliqués par des glissements superficiels de terrains. Il faut donc concevoir des forces tectoniques à composantes horizontales, ayant obligé les séries géologiques à occuper moins d'espace. Et, puisque nous sommes en présence d'un édifice continu ceinturant la Méditerranée, ces contraintes, normales aux lignes directrices des éléments déplacés, doivent être rassemblées dans un champ de forces également continu dont les courbes équipotentielles ([2]) épousent les contours de l'arc de Gibraltar.

Mais, si l'on connaît la forme du champ, l'observation tectonique ne peut déterminer le sens des forces en jeu qui peuvent diverger à partir de la Méditerranée, ou au contraire, converger vers elle. Il est impossible de savoir, par exemple, si les séries métamorphiques de Petite Kabylie ont été chassées vers le Sud pour chevaucher le Tell algérien ou si c'est le bâti africain qui a été entraîné vers le Nord.

Devant cette indécision, j'en viens à mon second point.

*Les décrochements du Maghreb*. — Diverses études, publiées depuis 1959, me dispensent d'un long commentaire ([3]). L'Afrique du Nord est recoupée

par une série de décrochements parallèles et sénestres, cumulant leurs effets et permettant d'induire, depuis le Miocène supérieur ou, si l'on préfère, après l'achèvement des charriages tertiaires, un déplacement relatif de la Tunisie et du Maroc. Par rapport à ce dernier pays choisi comme référence, la Tunisie aurait progressé de centaines de kilomètres en direction du Nord-Est. Or, comme une déformation synchrone et de même ampleur ne s'est sûrement pas produite entre les régions franco-italiennes et l'Espagne, j'ai dû admettre un resserrement tardif de la Méditerranée. Et ce resserrement lui-même aurait provoqué un phénomène paraissant inscrit dans de multiples données géologiques, à savoir une rotation de la Sicile par rapport à l'Italie et l'Afrique. Un mot encore : les cisaillements berbères rendent compte, en Algérie au moins, de la répartition des séismes actuels.

Si donc la Méditerranée se resserre depuis la fin du Miocène, il est extrêmement probable que les forces responsables auparavant des complications de type alpin aient appartenu à un champ de forces convergentes et non pas divergentes. Car, dans l'hypothèse contraire, il faudrait inverser l'action des causes motrices et leur dénier toute continuité temporelle entre leurs effets de contraction sur les bordures continentales et leur conséquence ultérieure, le rapprochement de l'Europe et de l'Afrique.

Je crois donc à la réalité, sur l'emplacement de la Méditerranée et des zones limitrophes, d'un champ de forces convergentes, créatrices des cordillères bétiques et berbères et toujours actuelles. Les cisaillements du Maghreb auraient simplement commencé à se produire lorsque les résistances croissantes, dues à l'affrontement des bâtis marocain et espagnol, auraient atteint une certaine valeur critique.

*L'arrachement du bloc corso-sarde.* — Un lien génétique ne saurait être exclu entre les Alpes d'une part, et les bouleversements que nous venons d'évoquer. Durant ces diverses réalisations, la Méditerrannée est plus large qu'aujourd'hui et la bordure européenne doit être sollicitée, de Gibraltar à Gênes, par des forces d'attraction dirigées vers l'axe du bassin. Or, des arguments tirés de la configuration des talus continentaux ou de similitudes géologiques remarquables plaident en faveur d'une disjonction plus ou moins tardive du bloc corso-sarde et de l'Europe ([4]). Comme l'avait suggéré Argand, les deux îles auraient été soudées jadis à la France et l'Espagne.

Il y a vraiment, dans tout le domaine de la Méditerranée ouest, une harmonie non fortuite entre les sollicitations éprouvées, sur le plan dynamique, par les diverses parties de l'écorce terrestre.

J'avouerai, avant de conclure, avoir modifié quelques idées ou raisonnements proposés précédemment, qu'il s'agisse de la dérive corso-sarde ou d'un déplacement vers le Nord de l'Europe occidentale. Ces changements résultent du remplacement d'une force générale Sud-Nord par la notion, acquise à Gibraltar, d'un champ de forces courbe.

Mais je rendrai surtout hommage à un très grand géologue, Arthur Holmes qui, depuis 1929 sauf erreur, explique à la fois les dissociations continentales

de Wegener et les grands plissements du monde par des courants de convection thermique ([5]). Aucune autre théorie en tout cas, du moins à ma connaissance, ne rend vraiment compte des arcs aussi resserrés que celui de Gibraltar.

Ainsi, les forces convergentes de la Méditerranée pourraient-elles correspondre à l'*extrémité ouest* d'une aire d'attraction par courants descendants. Elles aideraient à comprendre certains faits difficiles et s'accorderaient, me semble-t-il, avec les conceptions de M. Durand Delga, l'un des meilleurs connaisseurs des chaînes bétiques et africaines. Elles justifieraient aussi des anomalies locales, peut-être un certain écartement des Baléares et de l'Espagne ou, encore, un déplacement de Minorque vers le Sud, soit par entraînement direct, ou par accident lors du passage de la Sardaigne devant elle.

Mais il faudrait grouper les courbes équipotentielles du champ d'attraction avec celles d'un champ de répulsion situé plus à l'Ouest. Et, bien sûr, on pense ici à la chaîne du milieu de l'Atlantique, dont la forme évoque les contours disjoints de l'Amérique du Sud et de l'Afrique. Il est prématuré de conclure sur ce point, et ceci bien que les résultats de l' « Année géophysique internationale » ne paraissent pas contredire une telle possibilité de cicatrice atlantique, liée à des courants ascendants et conforme, je crois, aux vues de Holmes.

Néanmoins, la connaissance précise des aires d'attraction et de répulsion permettrait de tracer, en chaque point du monde et quelles qu'en soient les formes contournées, les lignes de force d'un phénomène toujours actif et d'une grande portée, sans doute, pour l'étude pratique des tremblements de terre.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) P. Fallot, *Les cordillères bétiques* (*Estudios geologicós*, nº 8, p. 83-172, Madrid et Barcelone, 1948); voir *fig.* 12.

(2) Je n'ai pas trouvé d'autre qualificatif. Il s'agit, en tout cas, de courbes perpendiculaires aux lignes de forces du champ.

(3) G. Dubourdieu, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2799; 251, 1960, p. 2998; 254, 1962, p. 2029.

(4) G. Dubourdieu, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 510.

(5) A. Holmes, *Principles of physical geology*, Thomas Nelson and Sons Ltd, Londres, 1944.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France,*
*11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e*).

STRATIGRAPHIE. — *Lacunes et irrégularités des dépôts à la limite du Jurassique inférieur et du Jurassique moyen de la bordure nord des Chaînes ibériques (Espagne).* Note (*) de MM. **Francis Gautier** et **René Mouterde**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dix coupes relevées entre La Almunia (50 km Sud-Ouest de Saragosse) et Valderrobres (40 km Ouest du delta de l'Ebre) mettent en évidence une réduction d'épaisseur ou des lacunes des divers horizons du Toarcien, de l'Aalénien et du Bajocien inférieur et moyen. Au contraire, le Lias inférieur et moyen, ainsi que le Bajocien supérieur et le Bathonien montrent une relative constance.

Le Jurassique des Chaînes ibériques n'a pas fait l'objet d'études récentes en dehors de la thèse du Professeur O. Riba ([1]) et d'une Note d'ensemble de MM. Burollet, Duval et Magnier ([2]). Quant aux auteurs anciens, ils ont envisagé les problèmes stratigraphiques à une échelle qui ne leur permettait pas de saisir des lacunes ou des variations dans le détail de la sédimentation.

Au Sud du fossé de l'Ebre, entre Saragosse et la Méditerranée, les affleurements jurassiques s'étendent de façon discontinue en bordure nord des Chaînes ibériques, fréquemment masqués par une couverture tertiaire discordante. Du Nord-Ouest au Sud-Est, sur 150 km, nous avons examiné ([3]) les coupes suivantes : La Almunia, Aguilon, Belchite (8 km Ouest de), Muniesa (6 km Nord : Barranco Vega), Ariño, Barranco Moro (5 km Sud d'Ariño), Andorra, Alcorisa (3 km Sud-Ouest : Pantano de Gallipuen), Cañada de Verich (20 km Sud d'Alcañiz), Pantano de la Peña (5 km Sud de Valderrobres).

Les couches y sont tantôt faiblement inclinées, permettant alors une étude suivie dans de bonnes conditions d'affleurement, tantôt assez fortement redressées, sur le flanc d'anticlinaux à cœur liasique ou triasique (Barranco Moro, Alcorisa), le Lias supérieur étant alors bouleversé ou réduit tectoniquement. Nous nous bornerons ici à préciser la stratigraphie du Lias supérieur et du passage au Jurassique moyen.

*Toarcien.* — D'une façon générale, au-dessus des calcaires marneux et des marno-calcaires du Lias moyen terminés par les quelques bancs plus durs du Domérien supérieur formant saillie ou falaise, le Lias supérieur, marneux à la base, calcaréo-marneux ensuite, présente de fortes variations d'épaisseur : 65 m à La Almunia, 115 m à Muniesa, 70 m probablement à Ariño, 25 m à Cañada de Verich, 10-15 m au Pantano de la Peña. Les affleurements orientaux montrent donc une notable réduction de puissance.

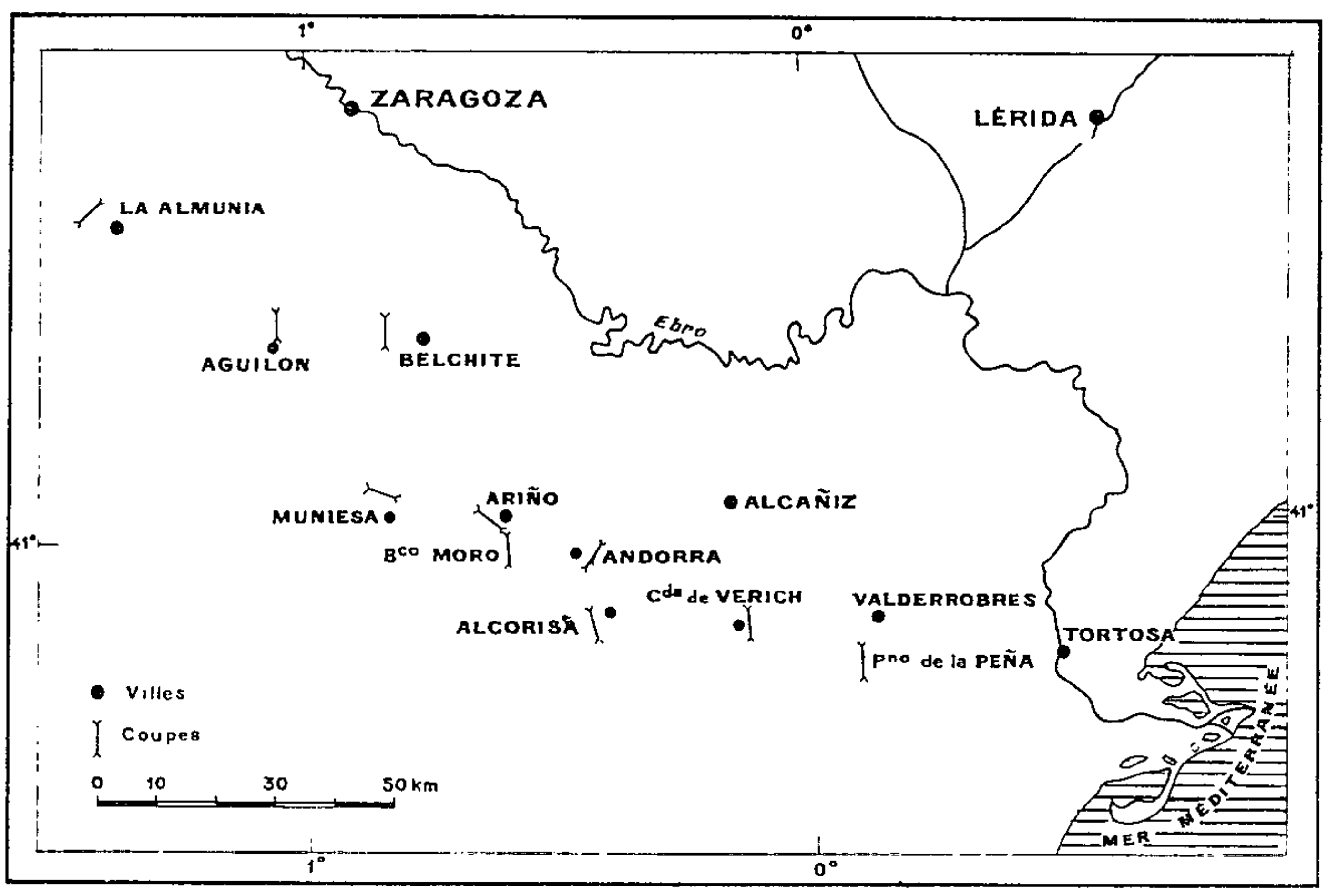
En pénétrant plus avant dans le détail, nous constatons que le Toarcien inférieur et moyen est souvent le plus développé : 42 m à La Almunia, 70 m environ à Muniesa, vraisemblablement 25 m à Cañada de Verich.

Corrélativement, le Toarcien supérieur ([4]) (zones à *Dumortieria levesquei* et *Pleydellia aalensis*) est en général réduit :

— à La Almunia, la zone inférieure, représentée par 15 m de calcaires marneux, renferme une faune abondante et variée de *Dumortieria*; la zone à *aalensis*, elle, n'a que 4 m et a livré *Cotteswoldia paucicostata* Buck., *Pleydellia subcompta* Br., *P.* gr. *aalensis*;

— à Aguilon, la zone à *aalensis*, seule visible, contient *Cotteswoldia egena* Buck., *Pleydellia subcompta* Br., *P. aalensis* Ziet.;

— à Belchite, elle n'atteint pas 3 m et repose sur les couches à *Dumortieria* partiellement visibles;




— à Muniesa comme toujours, les épaisseurs sont plus fortes (20 m). Les *Dumortieria* semblent absentes; nous avons trouvé à leur niveau *Catulloceras dumortieri* Thiol., *Hammatoceras meneghinii* Bon., *Polyplectus discoides* Ziet., et au sommet *Pleydellia aalensis*;

— à Ariño, l'épaisseur du Toarcien supérieur décroît de nouveau (4 m); la faune est identique à celle d'Aguilon.

Plus à l'Est, le Toarcien supérieur, ainsi d'ailleurs que l'Aalénien, semblent manquer totalement ou presque :

— à Andorra, une faune à *Crassiceras*, *Brodieia*, *Rhynchonella* gr. *meridionalis* a été recueillie à quelques décimètres de la base des calcaires crinoïdiques du Jurassique moyen;

— à Alcorisa et Cañada de Verich, nous n'avons trouvé aucune forme du Toarcien supérieur et de l'Aalénien malgré des recherches attentives.

*Aalénien*. — L'Aalénien (zones à *opalinum*, *murchisonæ*, *concava*) est toujours très réduit ou absent :

— 3 m de calcaires compacts noirs à Spongiaires à La Almunia, avec à la base des *Leioceras*, dans la partie moyenne *Ludwigia* cf. *pulchra* Buck., et au sommet *Haplopleuroceras subspinatum* Buck.;

— 2,5 m à Aguilon, avec à la base des calcaires marneux noduleux à *Leioceras undulatum* Buck., *Costileioceras* cf. *subcostosum* Buck., *Tmetoceras* sp., et au sommet deux bancs épais à oolithes ferrugineuses contenant des Ammonites galets (*Ludwigia arcitenens* ? Buck.);

— à Belchite, les couches à *L. opalinum*, seules présentes, n'atteignent pas 2 m;

— à Muniesa, comme au Toarcien, l'épaisseur est plus forte : l'Aalénien est représenté par 15 m environ de calcaires marneux devenant de plus en plus compacts vers le sommet où ils contiennent *Eudmetoceras* gr. *amplectens* Buck., *Zurcheria* sp. et *Ludwigia* sp.;

— à Ariño, les calcaires noduleux de l'Aalénien, datés seulement par des *Leioceras* à leur base, ne dépassent pas 4 m;

— plus à l'Est, nous l'avons déjà dit, l'Aalénien fait totalement défaut.

*Bajocien.* — Dans le Bajocien inférieur, la zone à *S. sowerbyi* n'a pu être caractérisée nulle part; seule la zone à *O. sauzei* est représentée et l'épaisseur de ses formations est souvent réduite :

— à La Almunia, 5 m de calcaires gris très compacts, à taches sombres (Spongiaires), en bancs irréguliers et à fossiles encroûtés : *Sonninia* pl. sp., *Otoites* sp. et au sommet *Sonninia franconica* Dorn.;

— à Aguilon, 5 m environ de calcaires compacts sublithographiques en bancs à surface noduleuse, à *Otoites sauzei* Sow., *Skirroceras* sp. et *Sonninia corrugata* Sow.;

— à Belchite, la puissance n'atteint pas 2,5 m : le Bajocien inférieur est représenté par un calcaire compact terminé par une surface corrodée à galets et *Witchellia* sp., surmonté par un calcaire noduleux à *Emileia* et *Strigoceras*;

— à Muniesa, il est représenté par 1,10 m de calcaires roux à *Sonninia* aff. *jugifer* Waag.; leur surface est perforée et recouverte par une oolithe ferrugineuse à *Otoites*.

Plus à l'Est, il est difficile de distinguer ce qui revient au Bajocien inférieur et au Bajocien moyen. L'ensemble mesure :

— 12 m à Ariño;

— 16m au Barranco Moro;

— moins de 1 m à Alcorisa où *Oppelia subradiata* Sow. et *Vermiceras* sp. sont à quelques décimètres de la base de la falaise du Jurassique moyen;

— 11 m à Cañada de Verich;

— 8 m au Pantano de la Peña.

Le Bajocien inférieur semble toutefois plus réduit que le Bajocien moyen à Ariño et au Barranco Moro.

Le Bajocien moyen a surtout pu être caractérisé à l'Ouest :

— à La Almunia, il est représenté par 15 m de calcaires grumeleux à Spongiaires et de marno-calcaires renfermant de nombreuses *Oppelia* et *Stephanoceras* sp.;

— à Aguilon, ses calcaires atteignent 7 m de puissance et contiennent *Stephanoceras umbilicum* Quenst., *Normannites* sp. et *Terebratula philipsi* Sow.;

— à Belchite, le Bajocien moyen est constitué de 15 à 20 m de calcaires compacts sublithographiques en bancs irréguliers; les deux zones à *St. humphriesianum* et à *T. blagdeni* y ont été distinguées;

— à Muniesa, ses calcaires n'ont que 5 m et ont livré *Sonninia* gr. *deltafalcata* Quenst., *Teloceras blagdeni* Sow., *Epalxites formosus* Buck.

Le Bajocien supérieur est beaucoup plus constant, sa base étant généralement bien marquée par des niveaux riches en *Strenoceras*, *Apsoroceras*, *Garantia*, *Vermisphinctes*. Ses épaisseurs sont les suivantes : La Almunia, 5-40 m; Aguilon, 20 m; Belchite, 30 m (?); Muniesa, 7 m; Ariño, 8-10 m; Barranco Moro, 6 m; Alcorisa, 14 m; Cañada de Verich, 3 m; Pantano de la Peña, 9 m.

Toutes ces données ne permettent pas encore de reconstituer une paléogéographie du Lias supérieur et du Bajocien : les variations paraissent complexes et leur sens n'est pas toujours facile à comprendre. Nous avons déjà indiqué qu'au Lias supérieur la série se réduit vers l'Est (Andorra, Alcorisa, Cañada de Verich, Peña), les épaisseurs les plus fortes étant à Muniesa et à La Almunia. L'Aalénien montre des lacunes fréquentes et irrégulières, l'oolithe ferrugineuse d'Aguilon semblant liée à cette instabilité des dépôts. Au Bajocien, mise à part l'absence de la zone à *S. sowerbyi*, il est difficile de dégager une ligne directrice; c'est au centre (Barranco Moro, Andorra, Alcorisa) que les réductions semblent les plus importantes avec l'absence presque complète du Bajocien inférieur et moyen à Alcorisa et la curieuse série d'Andorra où une oolithe ferrugineuse callovienne n'est qu'à 15 m environ au-dessus du Toarcien à *Brodieia* et *Crassiceras*.

Il reste bien clair néanmoins que, dans cette région des Chaînes ibériques, les variations d'épaisseur et de faciès présentent leur maximum à la limite du Jurassique inférieur et du Jurassique moyen.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) O. Riba Arderiu, *Estudio geologico de la Sierra de Albarracin* (*Thèse*, 1959, 283 pages, 36 figures, 1 carte).

(2) Burollet, Duval et Magnier, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 93, 1958, p. 121-128.

(3) Nous avons été guidés sur le terrain et aidés de bien des manières par MM. Poueyto, Tixier, Allard, Garrido et Rios de l'E.N.P.A.S.A.

(4) Nous adoptons ici les recommandations du Colloque du Luxembourg réduisant l'Aalénien aux seules zones à *opalinum*, *murchisonæ* et *concava*.

(*Laboratoire de Géologie du Muséum d'Histoire naturelle de Paris* et *Laboratoire de Géologie des Facultés Catholiques de Lyon*.)

STRATIGRAPHIE. — *Remarques nouvelles sur la genèse et la position stratigraphique du Sidérolithique du Massif Central.* Note (*) de M. **Marc Deschamps**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Cette formation, d'abord définie comme représentant des remplissages éluviaux de poches, souvent chargées d'ossements de Mammifères et intimement liées aux calcaires, s'est révélée ensuite bien plus complexe. Postérieure au Crétacé, elle a atteint son maximum de développement à l'Éocène supérieur sur l'ensemble du Massif Central.

A sa partie supérieure elle est coiffée, soit par les calcaires lacustres lutétiens et stampiens du Berry et de Saulzais-le-Potier, eux-mêmes surmontés de faciès meuliérisés, comme au Bouchat ou à Châteaufavier, près de Montluçon, soit encore par les calcaires à *Potamides lamarcki*, de la Limagne du Lembron, ou par les calcaires sannoisiens de Pleumartin (Touraine).

Quant à sa base, elle semble d'âge moins facile à préciser, comme en témoignent les terrains d'âge et de nature très différents sur lesquels elle repose : c'est tantôt du Bajocien décalcifié au Nord du Plateau Central, tantôt des cailloux à chailles roulées séquano-calloviennes du Nivernais, ou des calcaires lacustres à *Hydrobia pyramidalis* du Bartonien inférieur de la Brenne.

Dans le Nord du bassin d'Aquitaine, elle incorpore des fragments de calcaires crétacés (F. M. Bergounioux, 1947). En Dordogne, elle est du type fluvio-torrentiel et repose sur les calcaires kimméridgiens. Dans le Poitou ([1]), elle représente, soit un remaniement du Cénomanien, soit une altération des calcaires crétacés.

Une formation en place sous-lutétienne est signalée à Roscoff ([2]). En Bourbonnais et au cœur même du Massif Central elle est transgressive et repose en discordance sur le cristallin et le cristallophyllien, sur l'Autunien de Bourbon-l'Archambault, sur le Stéphanien de Commentry et de Bézenet-Montvicq, sur le Trias de Meaulne et de la forêt de Tronçais, en Allier ([3]).

En Auvergne, elle surmonte et remanie la série cristallophyllienne renversée de la vallée de la Sioule, tandis qu'à la base du Stampien inférieur à *Potamides* et à *Helix ramondi* du bassin d'Ebreuil on en observe les débris sous forme de galets ferrugineux ([4]). Enfin, dans le Lembron (Puy de Dôme), elle prend directement racine dans le socle cristallin.

A vrai dire, le complexe sidérolithique groupe une variété de faciès polymorphes d'une puissance 10 à 50 m, qui se sont installés sur l'ensemble du Massif Central et sur sa ceinture, au cours d'une longue période d'émersion. Le remplissage de ces petits bassins effondrés a été progressif

et solidaire à la fois des mouvements de la tectonique locale et du creusement différentiel de la surface infrasidérolithique.

Des paléosols kaoliniques et ferrugineux se sont édifiés à l'Éocène sur cette surface, issus eux-mêmes de produits du Massif Central antérieurement latéritisé.

Mais des arguments lithologiques permettent de pousser davantage l'analyse stratigraphique de cette formation; ils résultent d'observations minutieuses faites dans la cuvette de Cosne-d'Allier où le matériel sidérolithique n'est pas paléontologiquement daté, surtout pour le détritique qui se rapporte à la séquence inférieure définie dans la vallée des Saints (Lembron) ([5]). Une comparaison attentive avec la formation de la Brenne est intéressante, car elle montre l'identité des faciès pétrographiques et de leurs conditions sédimentologiques ([6]). Mais surtout une étude de détail effectuée à Tortezais (environs de Cosne-d'Allier) m'a fourni une moisson d'observations permettant de préciser la nature et la succession de terrains demeurés jusqu'alors assez énigmatiques.

Dans une série qui est argilo-gréseuse à la base, arkosique et conglomératique, puis gréso-ferrugineuse au sommet, voici les séquences et les phases successives d'apport qu'une analyse détaillée fait ressortir, les chiffres indiquant l'ordre chronologique des dépôts (chiffres arabes) et des phénomènes (chiffres romains) dans ce complexe sidérolithique :

FORMATIONS QUATERNAIRES : Sables de Cosne.

V. *Carapace finale hématito-goethitique*, compacte, vacuolaire ou composite :
  18. Grès rouge latéritoïde à silicification superficielle (1 m), 20 % de $Fe_2O_3$.

IV. *Phase des croûtes régénérées*, incorporées sous forme de fragments roulés dans les sédiments issus de la phase d'érosion :
  17. Grès rouge à hématite (0,10 m), 2 à 3 % de $Fe_2O_3$.
  16. Argilites, argiles rouges (0,40 m).
  15. Conglomérat polygénique rouge à albite et microcline, à galets de roches gréseuses rouges remaniées (0,50 m).
  14. Arkose rouge à débris de latérites (0,30 m).
  13. Grès oolithique rouge à peu de quartz (0,20 à 1 m).
  12. Arkose gris bleu à grains très fins (0,10 m).
  11. Arkose grossière gris jaune (0,15 m). Argiles rouges (0,10 m).
  10. Conglomérat polygénique rouge à galets de quartz (0,45 m).
  9. Argile blanche et argile verte (0,75 m).

III. *Deuxième phase d'érosion et de transport*, produits remaniés du Jurassique et du Néocrétacé :
  8. Zone à galets de silex noirs.

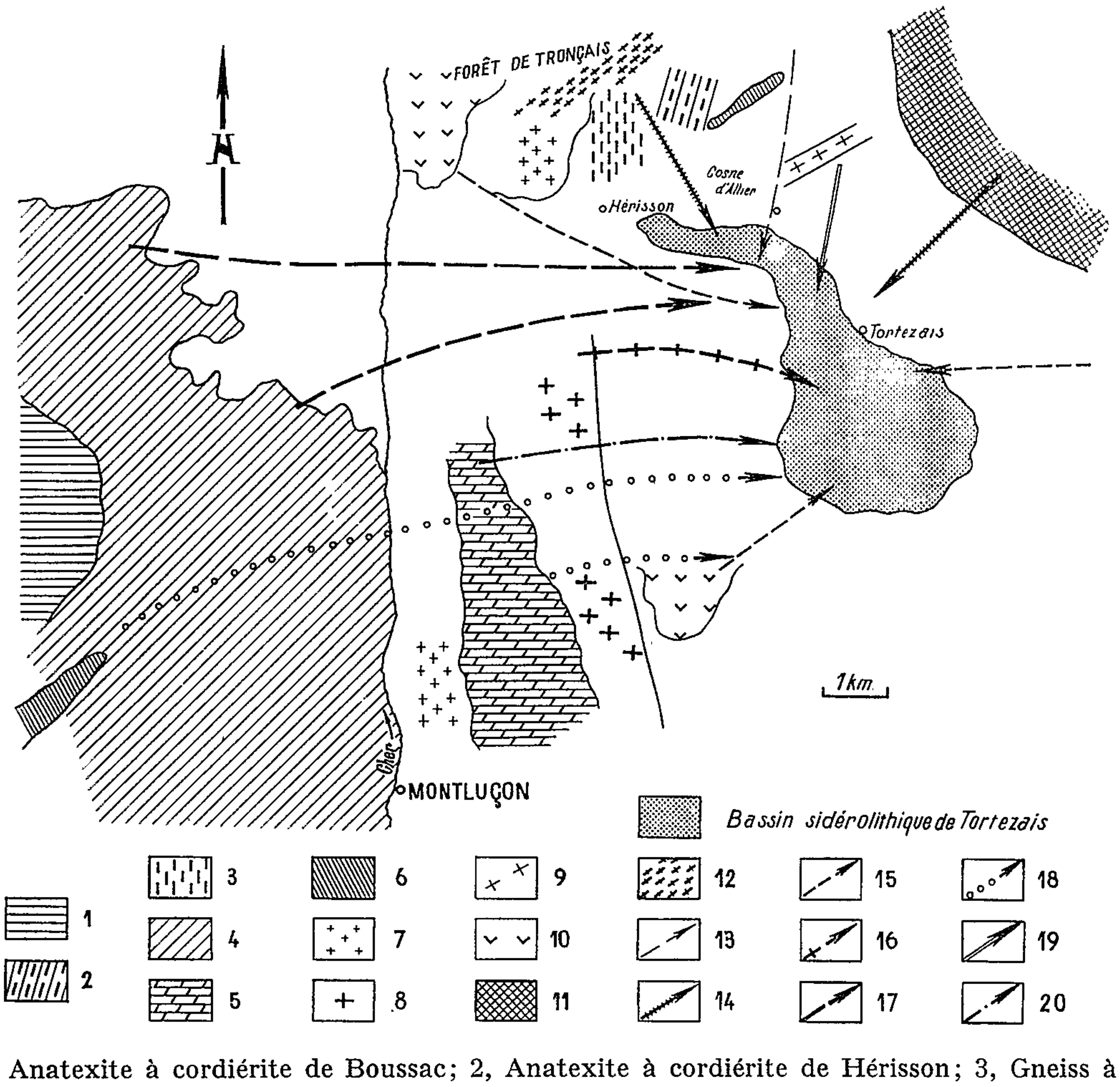
II. *Première phase pédogénétique :* déblayage d'anciens paléosols kaoliniques autuno-stéphaniens et permotriasiques. Formation des arkoses, des grès et des conglomérats. Produits d'érosion illito-chloriteux des reliefs rajeunis :
  7. Arkose sableuse rouge à galets (0,15 m).
  6. Argilites rouges et vertes (0,10 m).
  5. Grès rouge à quartz roulés et à muscovites (1,10 m).
  4. Grès et arkose rouge à nids d'argile kaolinique blanche, à nodules gréseux remaniés de 1 à 2 cm de diamètre, à filonnets de calcédoine blanche et nids d'argile verte (2 m).

3. Grès rouge verdâtre (1,75 m).
2. Grès rouge argileux géodique à calcédonite (6 m).

I. *Première phase de transport :*

1. Conglomérat de Cosne (1,20 m), transgressif et discordant sur le Stéphanien de Villefranche, incorporant des blocs de schiste houiller à plantes (pendage 6° Sud-Est).

SUBSTRATUM : Stéphanien supérieur du bassin de Villefranche-d'Allier.




1, Anatexite à cordiérite de Boussac; 2, Anatexite à cordiérite de Hérisson; 3, Gneiss à deux micas de Hérisson; 4, Micaschistes supérieurs à chlorite de Courçais, de Meaulne et de Tronçais; 5, Micaschistes inférieurs à deux micas; 6, Amphibolite migmatique de la Longe et de Vervatière; 7, Granite à muscovite de Thizon-Estivareilles; 8, Granite à biotite de Louroux-Hodement, à oligoclase, andésine, microcline perthitique, sphène, apatite, à enclaves mélanocrates et microgrenues à horneblende verte; 9, Filon de pegmatite; 10, Stéphanien supérieur de Commentry, de Villefranche et de Basse-Aumance; 11, Autunien de Bourbon-l'Archambault; 12, Trias de Tronçais. *Origine des apports :* 13, Apports jurassiques et crétacés (andalousite, staurotide, galets de silex, de chailles guillochées, de grès rouges latéritoïdes, de calcaires crétacés à nodules ferrugineux, de calcaires oolithiques à organismes marins remaniés); 14, Apports permo-triasiques : illite et kaolinite, quartz; 15, Apports stéphaniens : léverriérite, galets de roches et de grès houillers; apports granitiques et métamorphiques; 16, Oligoclase, andésine, microcline et sphène; 17, Grenat, chlorite, tourmaline, serpentine, muscovite; 18, Amphibole, amphibolite, trémolite; 19, Scheelite; 20, Muscovite, phyllites, zoïsite.

Un lessivage différentiel continental post-crétacé conduit à une sédimentation du type kaolinique où des produits variés ont été intégrés, coexistant le plus souvent avec des fragments de croûtes anciennes démantelées. Les galets identifiés sont, tantôt issus de granites hercyniens ou de schistes cristallins, tantôt du Permo-carbonifère, du Trias, du Jurassique ou du Crétacé. Ils sont d'origine pétrogénétique variée, leur nature étant mentionnée dans la légende de la figure. Il faut y ajouter de nombreux minéraux lourds venus du Crétacé inférieur.

CONCLUSION. — L'esquisse paléogéographique (*fig.*) du remplissage de ce bassin met en évidence des zones directionnelles d'apports partant d'aires nourricières bien définies.

Une première croûte latéritoïde, faisant corps avec le socle du Massif Central français et les formations de sa ceinture Nord-Est et Sud-Ouest, aurait été détruite à diverses époques, puis régénérée dans des zones de piedmont. A l'Éocène supérieur une reprise de l'érosion a participé à sa démolition complète, jusqu'à l'attaque même des assises calcaires et du socle. D'autre part, des produits de remaniement du Sidérolithique éocène se retrouvent sous forme de nodules gréseux et ferrugineux dans l'Oligocène calcaire du Berry et de la Limagne.

Ceci est en accord avec l'opinion de G. Millot : « que le faciès sidérolithique représente un reliquat, remanié ou non, des grandes altérations du type intertropical humide ou latéritique ou de sens large » (7).

(*) Séance du 9 mars 1964.
(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 148.
(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3008.
(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1361; 244, 1957, p. 637.
(4) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 967.
(5) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3153.
(6) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2167.
(7) G. MILLOT, *Géologie des argiles*, Masson et Cie, Paris, 1964.

(*Laboratoire du S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Paris.*)

STRATIGRAPHIE. — *L'âge des dolomies de la zone centrale de la chaîne de l'Étoile, au Nord de Marseille.* Note (*) de M. **Gérard Guieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La série dolomitique, puissante de près de 1000 m, constituant la partie centrale de la chaîne de l'Étoile a toujours été considérée comme étant d'âge kimmeridgien-portlandien.

Cette opinion était fondée sur la nature presque exclusivement dolomitique du Kimmeridgien dans la région de Marseille, et sur l'existence, au sommet de la série, de puissantes barres de calcaire blanc attribuées au Portlandien [(1), (2)].

En fait, l'absence de faune ne permettait pas d'assigner un âge à ces formations. De plus, la zone dolomitique centrale de l'Étoile étant entièrement circonscrite par des failles, aucune corrélation avec des terrains d'âge connu ne semblait *a priori* possible.

Or des levés détaillés au sein de la région ont permis la découverte de niveaux repères et de témoins fossilifères épargnés par la dolomitisation. On peut dès lors établir une chronologie des différentes formations dolomitiques.

J'ai montré déjà (3) que dans les secteurs bordant au Nord et au Sud la zone centrale de l'Étoile, les faciès dolomitiques s'étendent du sommet du Dogger à l'Aptien, soit sur une puissance totale de plus de 1000 m. Les niveaux inférieurs à l'Oxfordien n'étant pas visibles ici, on ne connaît que la limite supérieure des horizons dolomitiques.

On peut ainsi distinguer d'Est en Ouest les unités lithologiques suivantes :

1° *Notre-Dame-des-Anges.* — Cette région montre une terminaison périclinale très nette vers le Grand Puech; elle est comprise entre l'axe triasique de l'Étoile, au Nord, et la grande faille de La Rougières - La Mure - Saint-Savournin au Sud.

On y observe une série anticlinale allant du Séquanien (calcaire et fossilifère au Nord-Est de l'Aire de la Mure), au Valanginien moyen (crête de Notre-Dame-des-Anges).

2° *Sainte-Anne et Notre-Dame-de-Rouet.* — Cette unité, située entre la faille du Pilon du Roi et la faille précitée de La Rougières, montre une inclinaison générale Sud, puis Sud-Ouest.

La série stratigraphique s'étend de la base du Séquanien (calcaire et fossilifère dans le ravin sud du col Sainte-Anne) au sommet du Valanginien (Sud de Notre-Dame-de-Rouet, ravin du Pilon du Roi). Ce dernier âge est prouvé par le passage latéral continu des formations dolomitiques aux formations calcaires de la Limace.

3° *Barres de l'Étoile.* — Ces barres sont situées au-dessus de l'unité précédente. Elles dessinent une vaste structure synclinale elliptique

(5 km sur 3-4 km) relevée sur tous ses bords. Ce synclinal perché révèle un empilement d'assises dolomitiques dont un caractère important est de présenter au moins deux niveaux constants de nodules siliceux qui sont d'excellents repères.

Les bancs les plus élevés correspondent aux barres calcaires sommitales de la Grande Étoile (relai de télévision).

Des lits de calcaire marneux noduleux intercalés vers le sommet de ces barres livrent une faune d'âge hauterivien. L'ensemble des Barres de l'Étoile représentent un Néocomien complet.

*Conclusions.* — *a.* En l'état actuel des recherches, une démarcation entre Valanginien et Hauterivien dolomitiques n'est pas possible.

*b.* Les Barres de l'Étoile, considérées comme d'âge portlandien par le seul fait de leur présence sur les dolomies dites kimmeridgiennes, sont en réalité d'âge hauterivien supérieur.

*c.* Enfin, la nature lithologique de certains horizons dolomitiques, montrant l'association fréquente de calcarénites dolomitisées avec des dolomies contenant des restes d'oolites et de pseudoolites, indique que des influences récifales ont vraisemblablement présidé à leur formation.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J. Repelin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 26, 1898.

(2) A. Lanquine, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 38, 1929.

(3) G. Guieu, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 6, 1961.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

PRÉHISTOIRE. — *Nouvelles découvertes d'industries du Paléolithique inférieur,* in situ *dans les formations quaternaires de l'Adrar mauritanien.* Note (*) de M. **Pierre Biberson**, transmise par M. Théodore Monod.

Depuis longtemps l'exploration méthodique de l'Adrar de Mauritanie, notamment par Th. Monod, J. Richard-Molard et R. Mauny, aux points de vue géologique, géographique et archéologique, avait révélé occasionnellement la richesse de cette région de l'Ouest saharien en industries du Paléolithique inférieur. D'abondantes collections avaient même été réunies provenant de la surface des regs largement développés dans le *Baten* au pied du Grand Dhar ou sur le plateau de Chinguetti.

A la suite d'une rapide excursion en 1958, Th. Monod et R. Mauny signalèrent la récolte de 15 pièces préhistoriques recueillies en place dans des coupes naturelles exposant des formations sédimentaires quaternaires. En outre, la trouvaille de nombreux outils dégagés naturellement de ces mêmes formations, avec la gangue encore adhérente, incitait à penser que des recherches plus poussées amèneraient la découverte d'ensembles industriels *in situ* permettant de déterminer une séquence évolutive du Paléolithique inférieur dans le cadre d'une chronologie relative du Pléistocène de l'Adrar mauritanien.

Deux campagnes d'investigations furent organisées à l'initiative de l'Institut Français d'Afrique Noire en 1963 et 1964. Elles confirment pleinement les premiers résultats entrevus dès 1958.

Outre les récoltes de surface, toujours très abondantes mais souvent difficiles à utiliser en raison des mélanges d'industries d'âges différents, trois types de gisements ont permis d'obtenir des renseignements d'ordres chronologique, typologique et technologique; ce sont : 1° les ateliers de taille; 2° les coupes naturelles des terrasses des oueds; 3° les sites d'habitats sur d'anciens rivages lacustres.

1° Les ateliers de taille se rencontrent sur les lieux où une matière première de choix (le quartzite à grain fin de l'Ordovicien, $O_1$, par exemple) attirait l'Homme préhistorique. Ils peuvent, comme les regs de surface, avoir été exploités à toutes les époques, mais l'étude des techniques, grâce aux rebuts : nucléus ou éclats bruts de débitage et éclats de taille, donne au préhistorien une grande sécurité de jugement sur l'homogénéité de certains ensembles. Trois d'entre eux sont particulièrement intéressants : *a.* au poste d'Ouadane; *b.* sur le glacis au pied du Tarf Tazazmout; *c.* au puits d'El Beyyed.

2° Les formations alluviales fournissent une autre catégorie de renseignements. Il existe, notamment au long du cours moyen des oueds obséquents descendus du Grand Dhar pour se déverser dans les bassins fermés qui s'étendent au pied de sa falaise, des terrasses emboîtées au

nombre de trois, les plus anciennes — qui sont les plus élevées — ayant été ravinées par l'érosion avant le dépôt de la nouvelle terrasse développée en contre-bas. Elles fournissent un cadre morphologique qui donne les grandes lignes d'une chronologie du Pléistocène régional.

En outre, les coupes vives de chacune des terrasses permettent une analyse stratigraphique des sédiments qui conduit à établir des subdivisions à l'intérieur de ces grands ensembles climatiques.

Or la découverte de nombreuses pièces préhistoriques en place dans ces formations (plus de 200 spécimens dans la terrasse moyenne de l'oued Arhmakou, par exemple) atteste que les niveaux stratigraphiques sont aussi des couches archéologiques.

La terrasse ancienne a pu ainsi être étudiée à Rhallaouia, El Beyyed, l'oued Amogjar et l'oued Aguinjob. La terrasse moyenne a surtout été fertile dans l'oued Mellah, l'oued Tachrakat, l'oued Arhmakou et l'oued Amogjar.

3° Un dernier type de gisements est fourni par les dépôts « lacustres » *s. l.* qui surmontent fréquemment la terrasse moyenne. On connaît maintenant d'excellentes coupes de ces formations à Aroui, El Beyyed, aux buttes-témoin de Tazazmout-es-Srhir et Tazazmout-el-Kebir. En certains sites, récemment dégagés de leur couverture dunaire appartenant au système de la Maqteir, on rencontre de riches stations de l'Acheuléen évolué pratiquement *in situ*; c'est le cas à l'Aderg, à Tazazmout et à El Aroui-el-Kebir.

Les données chronologiques, pour dater relativement ces différents types de sites préhistoriques, sont donc fournies par l'étude sur le terrain de la morphologie et de la stratigraphie. Faute d'une faune fossile de Vertébrés ou d'Invertébrés dont l'absence est due à l'acidité et à la nature extrêmement détritique des formations, les analyses pétrographiques et palynologiques des sédiments apporteront sans doute des compléments d'information appréciables.

En attendant le résultat des études en laboratoire des documents archéologiques et des échantillons sédimentologiques recueillis, il semble que d'ores et déjà une vue schématique du Paléolithique inférieur de l'Adrar, basée sur les premières constatations, puisse être proposée.

S'il reste encore délicat d'affirmer l'autonomie d'industries pré-acheuléennes (*Pebble-Culture*), des séries encore réduites de pièces récoltées sur le plateau de Chinguetti portant des fragments d'une gangue ferrugineuse qui semble permettre de les associer à une croûte à pisolithes paraissant pouvoir être rapportée à la fin du Pléistocène inférieur, donnent déjà de sérieuses présomptions de leur existence.

L'Acheuléen ancien, qu'on ne pouvait jusqu'ici isoler que typologiquement dans les mélanges d'industries récoltés sur le « reg ancien » vient d'être découvert *in situ*, mais fortement roulé dans les poudingues de la « terrasse ancienne », au puits d'El Beyyed d'abord, puis à l'oued Rhallaouia.

Les stades primitifs de l'Acheuléen moyen qui abondent sur les gisements de surface des regs du plateau de Chinguetti se rencontrent roulés dans les conglomérats encroûtés à la base de la « terrasse moyenne » des oueds du *Baten* tandis que ses derniers stades se développent au cours de l'édification de la moitié inférieure de cette terrasse.

L'Acheuléen évolué apparaît dans la partie médiane de cette même formation alluviale et son évolution se poursuit pendant le dépôt des strates supérieures, jusque dans la « croûte » terminale qui couronne les couches « lacustres » du sommet de la « terrasse moyenne ».

Enfin l'Acheuléen final, constitué par des industries assez indécises à éclats, fortement imprégnées d'influences « levalloisoïdes » mais où se rencontrent encore de nombreux bifaces de tradition acheuléenne de très petites dimensions, ne se trouve plus en stratigraphie mais il abonde dans certains secteurs, à la surface de cette même terrasse moyenne, souvent d'ailleurs en mélange avec des pièces atériennes.

Les coupes de la terrasse récente sont rares et aucune industrie n'a été trouvée en stratigraphie dans ses dépôts. Tout ce qu'on peut en dire est qu'elle est sûrement pré-néolithique car de nombreux habitats avec poterie, pierres polies, armatures diverses, se rencontrent à sa surface.

Ces résultats des missions 1963-1964, tout fragmentaires qu'ils soient encore, apportent donc déjà des éléments susceptibles d'orienter les recherches de détail qui posséderont maintenant une base sur laquelle s'appuyer.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(*Muséum National d'Histoire Naturelle, Préhistoire,*
et *Institut Français d'Afrique Noire, Dakar.*)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Utilisation de l'anatomie florale pour la classification de deux Crassulacées malgaches, le* Kalanchoe Jongmansi *Raymond-Hamet et Perrier de la Bâthie et le* Kalanchoe Mangini *Raymond-Hamet et Perrier de la Bâthie.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Dans notre monographie du genre *Kalanchoe* (1) — la première et la seule qui ait été publiée jusqu'ici — nous avons divisé ce genre en 13 groupes, le groupe 9 réunissant la totalité des espèces qui avaient été rangées dans le genre *Bryophyllum*, le groupe 1, la plupart de celles qui avaient été insérées dans le genre *Kitchingia*.

Depuis lors, H. Perrier de la Bâthie nous ayant confié l'étude de l'incomparable collection de *Kalanchoe* qu'il avait rassemblée à Madagascar, nous y avons trouvé un grand nombre d'espèces nouvelles que nous avons rapportées, pour la plupart, à l'un ou l'autre des groupes que nous avions établis antérieurement. Cependant quelques-unes de ces espèces, en particulier le *Kalanchoe Jongmansi* Raymond-Hamet et Perrier de la Bâthie et le *Kalanchoe Mangini* Raymond-Hamet et Perrier de la Bâthie, n'ont alors trouvé leur place dans aucun de ces groupes.

Dans la deuxième édition de *Die naturlichen Pflanzenfamilien*, Alwin Berger (2) a rétabli les genres *Bryophyllum* et *Kitchingia* et a rangé le *Kalanchoe Jongmansi* Raymond-Hamet et Perrier de la Bâthie dans le groupe 3 que nous avions institué pour le *Kalanchoe pumila* Becker.

Bien que les botanistes systématiciens qui se sont intéressés au genre *Kalanchoe*, en particulier MM. Perrier de la Bâthie et Humbert, aient admis, comme nous et contrairement à Berger, que les *Bryophyllum* et les *Kitchingia* ne doivent pas être séparés génériquement des *Kalanchoe*, Tillson (3) a fait état de ses recherches sur l'anatomie florale de ces plantes pour affirmer l'autonomie générique des *Bryophyllum* et des *Kitchingia*. D'après lui, le premier de ces genres serait caractérisé par la séparation, dès la base de la fleur, d'une part du faisceau cribro-vasculaire de chacun des quatre filets staminaux oppositipétales, d'autre part du faisceau cribro-vasculaire de chacun des quatre pétales correspondants. Dans le genre *Kalanchoe*, au contraire, le faisceau pétalaire ne se séparerait du faisceau staminal correspondant qu'à un niveau élevé du tube corollin. Quant au genre *Kitchingia*, il se distinguerait du genre *Kalanchoe* par la forte saillie que la partie soudée des filets staminaux ferait à l'intérieur du tube de la corolle dès la base de celui-ci.

Disposant de fleurs, conservées dans l'alcool à 60°, non seulement de la plupart des espèces de notre groupe 9, mais encore des *Kalanchoe Jongmansi* R.-H. et P. B. et *Kalanchoe Mangini* R.-H. et P. B., nous avons pu nous convaincre, par leur étude anatomique, que, chez

les unes comme chez les autres, le faisceau stamino-pétalaire se divise presque dès sa base en deux rameaux parallèles, l'un extérieur pétalaire, l'autre intérieur staminal.

Les coupes des fleurs de *Kalanchoe Jongmansi* R.-H. et P. B. que nous avons dessinées à la chambre claire et que nous reproduisons ici (*fig.* A, B, C

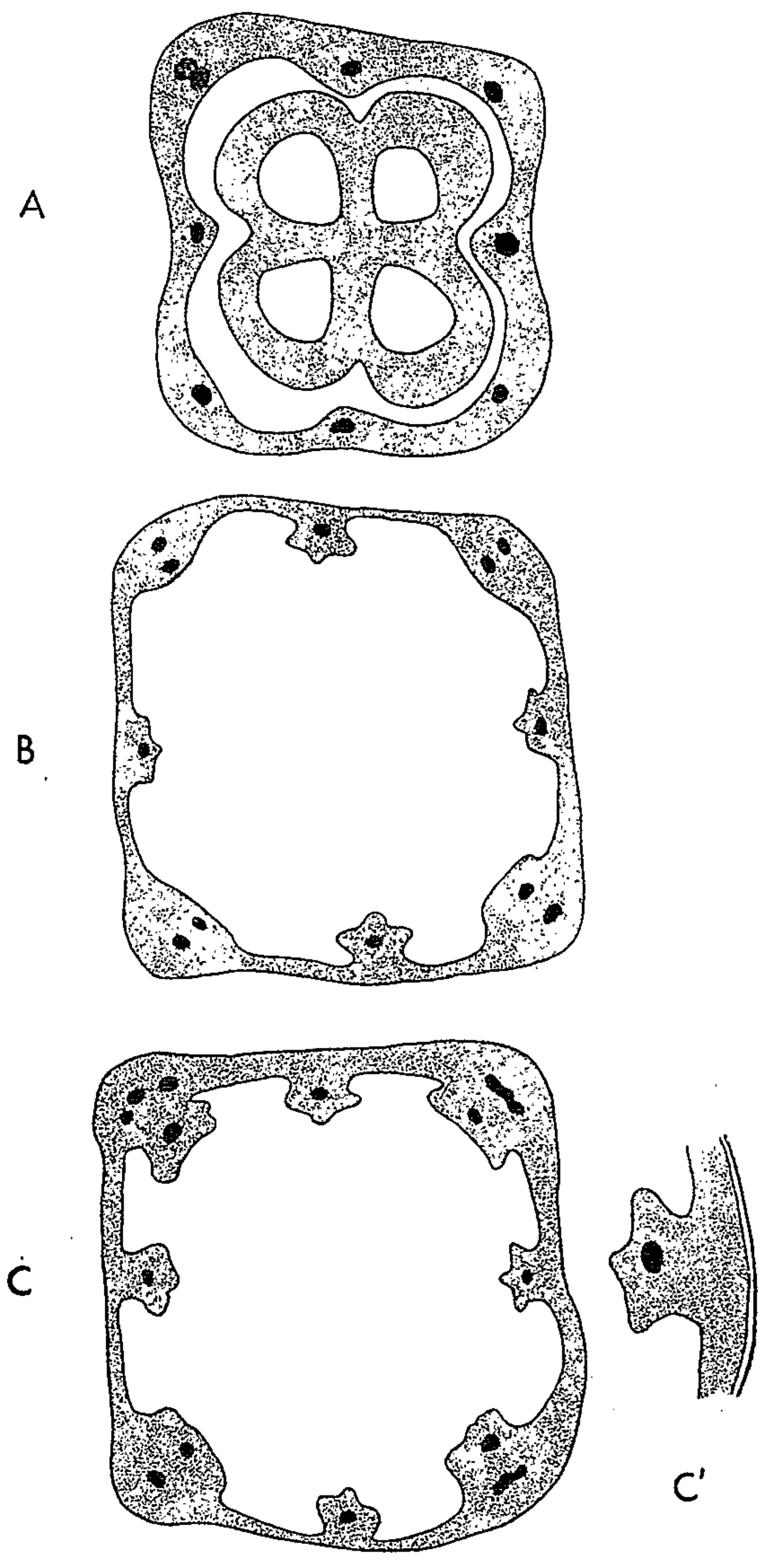



Fig. 1.

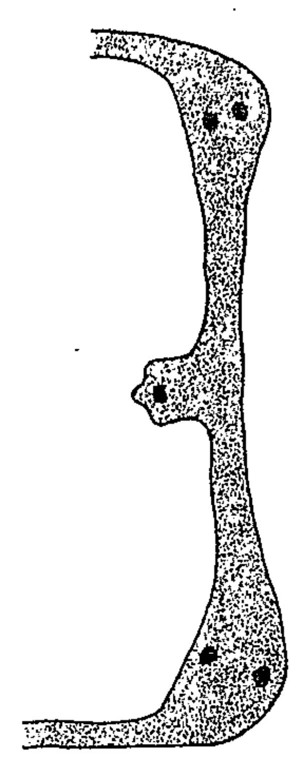


Fig. 2.

Fig. 1. — Coupes transversales de la partie basilaire de la fleur du *Kalanchoe Jongmansi* R.-H. et P. B.

A. Coupe pratiquée à très peu de distance de la base (G × 17).
B. Coupe pratiquée à un niveau faiblement supérieur (G × 17).
C. Coupe pratiquée à un niveau encore un peu plus élevé (G × 17).
C'. Coupe d'un des filets alternipétales figurés en C (G × 34).

Fig. 2. — Coupe transversale de la partie basilaire de la fleur du *Kalanchoe Mangini* R.-H. et P. B. (G × 17).

et C') montrent ce que sont, à différents niveaux de leur région basilaire, les contours externe et interne ainsi que la vascularisation tant du tube corollin que de la partie soudée des étamines oppositipétales et alternipétales.

Sur la première de ces coupes (*fig.* 1 A), on peut voir qu'à peu de distance de la base, à un niveau où les carpelles sont encore soudés entre eux tant par leur partie ventrale que par leurs faces latérales, le tube corollin est déjà subquadrangulaire et montre : d'une part, à chacun de ses angles qui correspondent à la partie soudée du tube corollaire et du filet staminal oppositipétale, un épaississement encore peu marqué qui est parcouru dans sa partie médiane par un faisceau stamino-pétalaire encore unique ou déjà en voie de bipartition (*fig.* 1 A, *en haut, à gauche*), d'autre part, sur la face interne de chacun de ses cotés, une saillie subtriangulaire qui constitue la base du filet staminal alternipétale et au milieu de laquelle chemise un faisceau unique.

Sur la seconde de ces coupes (*fig.* 1 B), pratiquée à un niveau très faiblement supérieur à celui de la première, les épaississements des régions angulaires sont devenus nettement biconvexes cependant que le faisceau stamino-pétalaire primitif s'est séparé en deux faisceaux bien individualisés, à l'extérieur celui qui représente la base de la nervure médiane du pétale, à l'intérieur celui qui parcourt les filets staminaux oppositipétales. De plus, la partie soudée de chacun des filets alternipétales, qui continue à être traversée par un unique faisceau, est devenue très fortement saillante à l'intérieur du tube corollin et affecte alors une forme qui rappelle celle d'un as de trèfle, c'est-à-dire qu'un peu étranglée dans sa partie externe qui la réunit au tube de la corolle, elle porte dans sa partie interne trois crénelures, l'une médiane, les deux autres latérales.

La coupe pratiquée à un niveau un peu plus élevé (*fig.* 1 C) diffère légèrement de la précédente. Le faisceau qui constitue le rameau pétalaire du complexe pétalo-staminal oppositipétale est en voie de tripartition ou est même déjà divisé en trois branches dont la médiane représente la base de la nervure médiane du pétale, cependant que le faisceau qui, lui, correspond au rameau staminal de ce complexe, demeure simple. En outre, la partie soudée du filet oppositipétale se rétrécit un peu à sa base et tend à ressembler à la partie soudée du filet alternipétale quoiqu'elle en diffère par sa plus grande largeur et par sa crénulation peu marquée ou même absente.

La coupe transversale de la base de la fleur du *Kalanchoe Mangini* R.-H. et P. B. ressemble beaucoup à celle du *Kalanchoe Jongmansi* R.-H. et P. B. En effet, dans l'une comme dans l'autre, le complexe vasculaire pétalo-staminal se divise, dès la base, en deux rameaux. Toutefois d'une part, la partie soudée des filets oppositipétales est nettement moins saillante à l'intérieur du tube de la corolle, d'autre part, la partie soudée des filets alternipétales est moins étranglée à sa base.

Ces observations autorisent les conlusions suivantes :

1° *Le Kalanchoe Jongmansi* R.-H. et P. B. et le *Kalanchoe Mangini* R.-H. et P. B. appartiennent tous deux à notre groupe 9.

2° Les données de l'anatomie florale entraînent l'élargissement des limites de ce groupe puisqu'elles y font rentrer, à côté de *Kalanchoe* dont la partie soudée du calice égale la partie libre, des espèces dont les sépales ne sont soudés entre eux que sur une très faible partie de leur longueur totale.

3° Puisque chez les *Kalanchoe Jongmansi* R.-H. et P. B. et *Kalanchoe Mangini* R.-H. et P. B., c'est-à-dire chez des *Kalanchoe* très éloignés taxinomiquement de ceux de notre groupe 1, la partie soudée des filets staminaux fait fortement saillie à l'intérieur du tube de la corolle, on ne peut faire état de l'existence de ce caractère chez une espèce de ce groupe, le *Kalanchoe peltata* (Baker) Baillon, pour rétablir le genre *Kitchingia.*

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Raymond-Hamet, *Bull. Herb. Boissier*, 2e série, 7, 1907, p. 869-900 et 8, 1908, p. 17-48.

(2) Alwin Berger, *Crassulaceæ*, in A. Engler, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 2e éd., 18 A, 1930, p. 351-485.

(3) A. H. Tillson, *Amer. J. Bot.*, 27, 1940, p. 595-600.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation des polyfructosanes dans les tissus des tubercules de Topinambour cultivé* in vitro. Note (*) de M. **Pawel Hanower**, présentée par M. Roger Heim.

Les explantats de tubercules de Topinambour cultivés sur un milieu nutritif minéral dépourvu de source de carbone vivent aux dépens de leurs propres glucides. Les polysaccharides se dépolymérisent peu à peu dans ces conditions et les teneurs en sucres diminuent. Mais la chlorophylle fait son apparition très vite et la photosynthèse fait augmenter les teneurs en glucides.

Après transplantation sur un milieu contenant du glucose, les tissus commencent à synthétiser et à polymériser les fructosanes caractéristiques du Topinambour. Le glucose seul donne des teneurs plus élevées en glucides que glucose plus AIA. L'addition de cystéine augmente les teneurs en glucides, tout en freinant la croissance.

Goris [(4), (5)] a déjà signalé l'isomérisation de monoses en culture de tissus, ainsi que la diminution de l'inuline dans les explantats de Topinambour sous l'action de l'AIA.

Dans cette Note, je présente quelques-uns de mes résultats obtenus au cours de deux années de travail sur les glucides du Topinambour cultivé *in vitro*.

*Description de l'expérience.* — Des fragments calibrés de tubercules de Topinambour « Patate-Vilmorin » ont été ensemencés aseptiquement sur milieu minéral de Heller additionné de microéléments (3) et de AIA à $10^{-6}$.

Tous les 10 jours, on prélevait 15 explantats qu'on fixait dans l'alcool bouillant additionné de $CaCO_3$; ceci pendant les 40 jours suivant les ensemencements. Puis on a transplanté les explantats restants comme suit :

*a.* 40 sur milieu Heller + microéléments + 3 % de glucose;

*b.* 40 sur même milieu mais contenant en outre $10^{-6}$ de AIA;

*c.* 25 sur milieu minéral de Heller + microéléments + 3 % de glucose + $10^{-7}$ de cystéine;

*d.* 25 comme $c + 10^{-6}$ de AIA.

Pendant le mois suivant la transplantation, on prélevait à intervalles de 10 jours, des échantillons de 12 explantats qu'on fixait dans l'alcool bouillant additionné de $CaCO_3$. Les échantillons provenant des milieux contenant de la cystéine n'ont été prélevés que deux fois — 10 et 30 jours après la transplantation.

Les échantillons récoltés ont été pesés avant les fixations. Après avoir broyé le matériel végétal fixé dans l'alcool, épuisé et évaporé l'alcool sous pression réduite, on a effectué des dosages de sucres totaux et réducteurs par la méthode de Somogyj (6), ainsi que des chromatogrammes sur papier Whatman nº 1. Entraîneurs : butanol, éthanol, eau. Révélation : phtalate d'aniline et urée.

Les résultats des dosages sont réunis dans le tableau ci-après.

*Poids et teneurs en glucides des explantats.*

| Nos | Date. | Traitement. | Poids frais d'un explantat (g). | Milli-grammes de sucre par explantat. | Sucres totaux (% MF). | Sucres réducteurs (% MF). | Sucres hydro-lysables (% MF). | Résidu sec après extraction (% MF). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... | 11 janv. 1963 | Ensemencement | - | - | - | - | - | - |
| 2... | 22 » » | AIA | 0,416 | 6,40 | 1,540 | 0,163 | 1,377 | 5,17 |
| 3... | 1 fév. » | » | 0,553 | 4,43 | 0,802 | 0,381 | 0,421 | 4,76 |
| 4... | 12 » » | » | 0,692 | 2,79 | 0,404 | 0,174 | 0,220 | 3,74 |
| 5... | 21 » » | » | 0,693 | 3,79 | 0,547 | 0,182 | 0,365 | 3,42 |
| -... | 22 » » | Transplantation | - | - | - | - | - | - |
| 6... | 4 mars » | AIA + glucose | 1,071 | 19,31 | 1,803 | 0,426 | 1,377 | 6,91 |
| 10... | 14 » » | » » | 1,364 | 46,73 | 3,425 | 0,767 | 2,658 | 7,20 |
| 12... | 25 » » | » » | 1,458 | 59,60 | 4,087 | 0,664 | 3,423 | 8,50 |
| 7... | 4 » » | Glucose | 0,811 | 20,34 | 2,509 | 0,638 | 1,871 | 7,29 |
| 11... | 14 » » | » | 0,911 | 48,35 | 5,307 | 1,244 | 4,063 | 9,31 |
| 13... | 25 » » | » | 1,215 | 67,06 | 5,518 | 0,938 | 4,580 | 9,73 |
| -... | 26 fév. » | Transplantation | - | - | - | - | - | - |
| 8... | 8 mars » | AIA + glucose + cystéine | 0,888 | 25,63 | 2,887 | 0,681 | 2,206 | 6,34 |
| 14... | 29 » » | » » » | 1,333 | 72,55 | 5,440 | 0,906 | 4,534 | 9,60 |
| 9... | 8 » » | Glucose + cystéine | 0,755 | 25,47 | 3,373 | 0,862 | 2,511 | 7,02 |
| 15... | 29 » » | » » | 0,954 | 69,46 | 7,280 | 1,277 | 6,003 | 11,94 |

On voit qu'il y a diminution du pourcentage des sucres totaux et hydrolysables dans les trois premières récoltes, puis augmentation. Pour les sucres réducteurs, les choses se passent au début différemment. Il est visible que l'hydrolyse est plus importante que la consommation des sucres réducteurs.

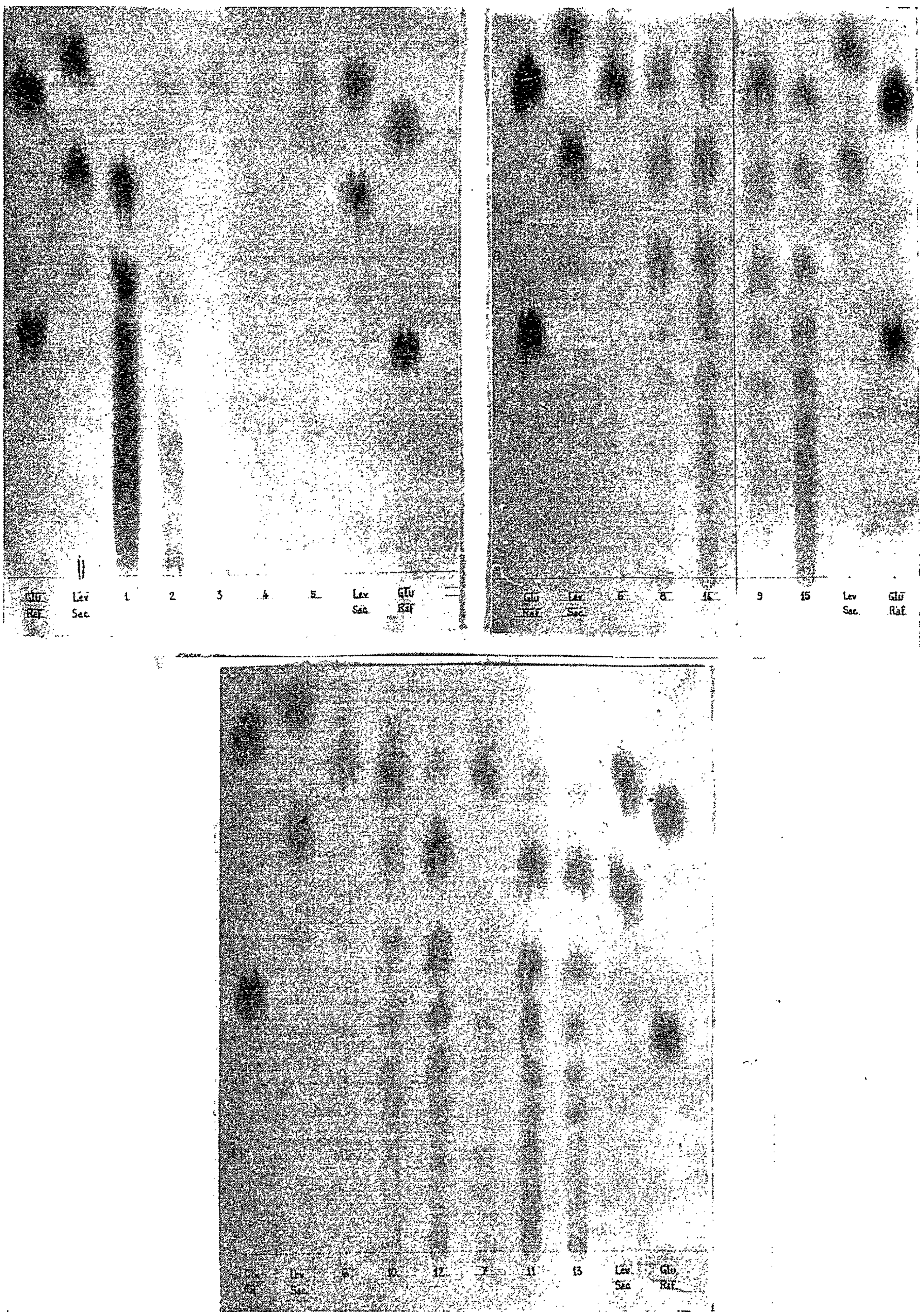
Après transplantation sur les différents milieux, les teneurs en sucres augmentent systématiquement et d'une façon très importante jusqu'à la fin de l'expérience.

Les taux des sucres sont toujours supérieurs dans les explantats provenant des milieux sans AIA. C'est que la croissance en matière fraîche des explantats est plus intense sur les milieux contenant de l'AIA.

L'addition de la cystéine a donné les teneurs en sucres les plus élevées de toutes. En comparant les récoltes deux à deux, on voit que la cystéine a donné des accroissements de matière fraîche moindres que les mêmes variantes mais sans cystéine dans le milieu.

Le résidu sec diminue depuis l'ensemencement jusqu'à la transplantation. Après transplantation, on observe une augmentation des résidus secs dans chaque groupe de traitements jusqu'à la fin de l'expérience.

Les explantats transplantés sur milieu glucosé sans AIA ont donné des accroissements de résidu sec plus importants que ceux qui ont été




Quantité déposée : 1 mg matière sèche.

transplantés sur un milieu contenant de l'AIA + glucose. Si au début — 10 jours après la transplantation — la cystéine a donné des accroissements de résidu sec moins importants que les milieux correspondants sans cystéine, les récoltes finales ont donné respectivement plus de résidu sec.

L'examen des chromatogrammes démontre la présence de toute la série des fructosanes depuis la ligne de départ jusqu'au saccharose dans les explantats de départ (n° 1). Puis les fructosanes diminuent considérablement. Depuis la deuxième récolte (n° 3), on les voit à peine sur les chromatogrammes, de même que le saccharose. Le fructose apparaît depuis la première récolte (n° 2). Le glucose n'apparaît sur les chromatogrammes que dans la quatrième récolte précédant la transplantation (n° 5). Après transplantation, on voit apparaître de nouveau peu à peu toute la série depuis les réducteurs — fructose et glucose — jusqu'aux polyfructosanes à la ligne de départ.

*Conclusion.* — Au début, le tissu vit sur sa propre réserve glucidique. Peu à peu, les explantats vivant sur un milieu dépourvu de source carbonée verdissent et, la chlorophylle formée, l'assimilation fait augmenter les teneurs en glucides.

Après transplantation, les tissus contenant les enzymes appropriées commencent à élaborer, à partir du glucose du milieu, les polyfructosanes caractéristiques du tissu des tubercules de Topinambour [(1), (2)].

AIA, facteur de croissance, donne des accroissements de la matière fraîche plus importants que le glucose seul. Toutefois les pourcentages de résidus secs sont plus importants sur glucose seul que sur AIA + glucose. Mais si les milieux ne contenant pas d'AIA ont donné des accroissements des explantats, c'est parce que ces explantats avaient séjourné avant transplantation sur un milieu contenant de l'AIA.

La cystéine freine légèrement la croissance en poids frais du tissu mais augmente les teneurs en sucres.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J. S. D. Bacon et J. Edelman, *Biochem. J.*, 48, 1951, p. 114.
(2) R. Dedonder, *Les glucides du Topinambour* (*Thèse*, 1952).
(3) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, 1959, p. 15.
(4) A. Goris, *Ann. biol.*, 30, 1954, p. 297-318.
(5) A. Goris et L. Duhamet, *Rev. gén. bot.*, 65, 1958, p. 5-48.
(6) M. Somogyj, *J. Biol. Chem.*, 160, 1945, p. 61.

(*Office de la Recherche Scientifique et Technique, C. S. T., Bondy, Seine.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la fréquence des prélèvements sur la quantité de liquide rejeté par de jeunes plantules d'Orge en guttation.* Note (*) de M. **André Perrin**, présentée par M. Roger Heim.

Le fait de prélever plus ou moins fréquemment le liquide rejeté par la guttation de jeunes plantules d'Orge n'est pas sans influer sur la quantité de liquide excrété. La quantité recueillie en un seul prélèvement est très inférieure à la somme des quantités obtenues lors de plusieurs prélèvements effectués pendant le même temps. Il semble donc que le déroulement naturel de la guttation soit largement perturbé par les prélèvements.

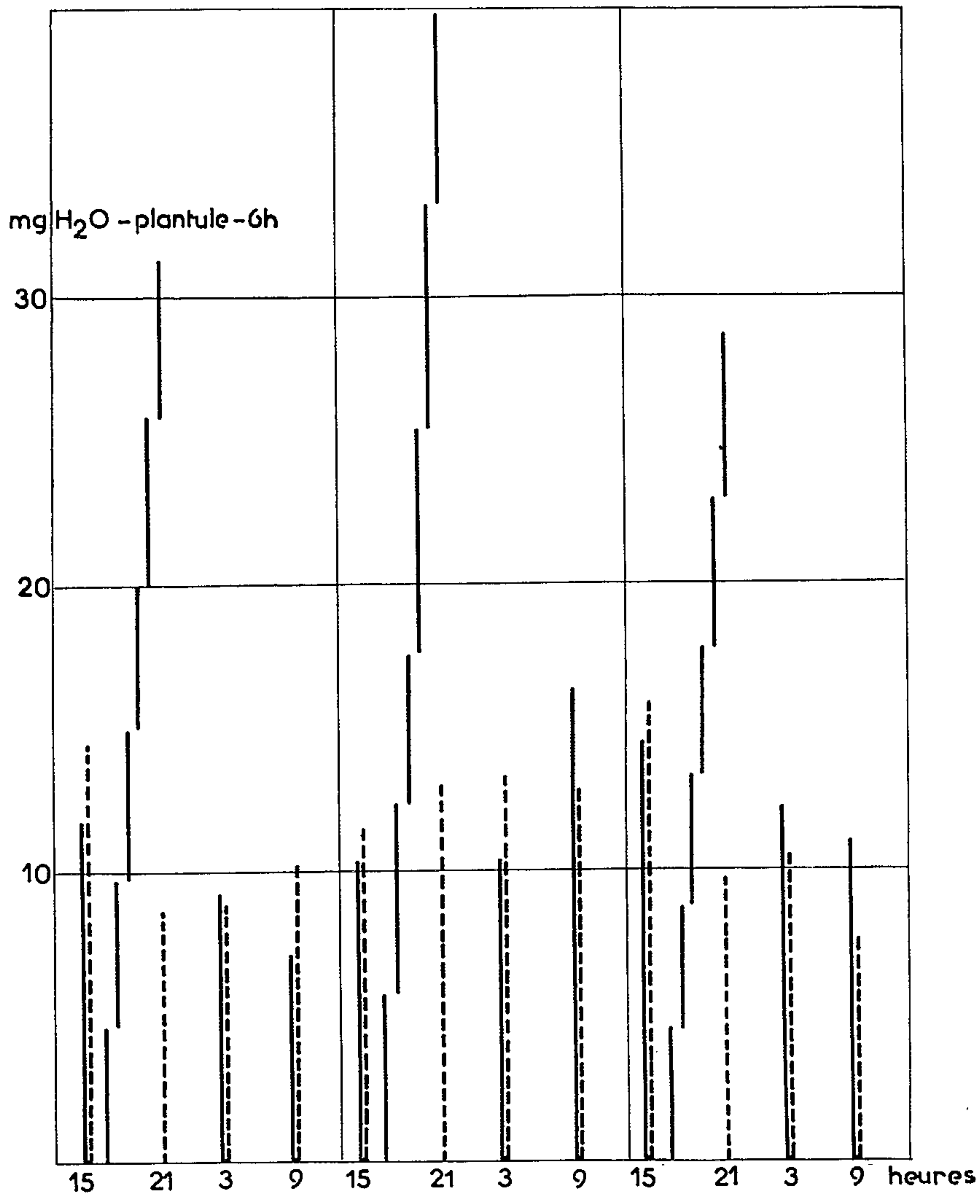
Si l'on considère l'ensemble des méthodes utilisées pour évaluer les quantités de liquide rejeté par la guttation de jeunes plantules ou de plantes adultes, on s'aperçoit qu'aucune ne permet la réalisation de mesures sans prélèvements du liquide excrété. En effet, c'est en général après récolte sur papier filtre et pesée ([1]) ou à l'aide de tubes capillaires étalonnés ([2]) qu'on détermine les quantités de liquide rejeté. Ces méthodes impliquent donc toutes le prélèvement des gouttes formées à l'extrémité des coléoptiles ou des jeunes feuilles, à des intervalles de temps variables suivant les auteurs et le matériel expérimental choisi ([3]).

Il nous a paru intéressant de savoir si la fréquence de prélèvement influe sur le débit de la guttation. Pour cela, nous avons comparé les quantités de liquide obtenu pendant un même laps de temps, suivant qu'on opère en un ou plusieurs prélèvements.

Nous avons utilisé deux lots de jeunes plantules d'Orge développées sur terreau, et placées dans les mêmes conditions dès le début de la germination. Sur l'un des lots (lot témoin), nous avons recueilli le liquide rejeté toutes les 6 h, pendant 3 jours consécutifs. Sur l'autre lot (lot expérimental), nous avons effectué des prélèvements horaires à 16, 17, 18, 19, 20 et 21 h et ceci durant 3 jours; dans l'intervalle compris entre deux de ces périodes de prélèvement, le liquide de guttation n'était recueilli que toutes les 6 h, comme pour le lot témoin. La première feuille perçant très tôt le coléoptile, celui-ci cesse rapidement de « gutter », et c'est seulement en début d'expérience qu'il nous a été possible de récolter le liquide rejeté par les deux organes. Ensuite seule la jeune feuille gutte activement.

Il ressort nettement que la quantité de liquide recueilli en 6 h, par prélèvements horaires, est beaucoup plus importante que la quantité obtenue en un seul prélèvement effectué au bout du même temps. On notera cependant que 6 h après le dernier prélèvement horaire le débit pour le lot expérimental est déjà comparable à celui du lot témoin. Nous sommes donc conduits à penser que la goutte formée au sommet du coléoptile ou à l'extrémité du limbe de la feuille, en augmentant de taille,

doit freiner d'une manière croissante le courant de guttation, jusqu'au moment où, n'étant plus sur l'orifice de sortie (par prélèvement ou du fait de son propre poids) l'excrétion n'est plus ralentie. La goutte initiale restant en place, il n'est d'ailleurs pas rare de voir se former immédiatement à côté ou même à l'opposé, mais toujours très à l'extrémité du limbe, une seconde goutte.




Quantités moyennes de liquide rejeté par plantule, en 6 h, dans chacun des lots, suivant qu'on opère en un ou six prélèvements. (En trait plein : lot expérimental; en trait discontinu : lot témoin.)

On ne doit donc pas négliger les perturbations provoquées par les prélèvements, surtout lorsque ceux-ci sont très fréquents, et pour reconnaître le cours naturel de la guttation, il conviendrait d'utiliser une méthode permettant de déterminer les quantités de liquide rejeté sans effectuer de prélèvements.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) H. ENGEL, *Ber. dtsch. bot. Ges.*, 61, 1943, p. 291-298.

(2) H. SCHMIDT, *Planta*, 10, 1930, p. 314-344; H. ENGEL et M. HEIMANN, *Planta*, 37, 1949, p. 437-450; M. HEIMANN, *Planta*, 38, 1950, p. 157-195; H. ENGEL et I. FRIEDERICHSEN, *Planta*, 39, 1951, p. 309-337.

(3) Signalons cependant le guttographe réalisé par K. HOHN et H. BOY, *Beitr. Biol. Pfl.*, 34, 1957, p. 67-82. Cet appareil présente l'avantage de recueillir le liquide excrété d'une manière automatique et sans prélèvement. Mais, la position des plantules, l'écoulement difficile du liquide dans les tubes et le temps mis par les gouttes pour se détacher de leur support, ne nous ont pas permis de considérer cette méthode comme satisfaisante.

(*Laboratoire de Biologie végétale*
*de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

PHYSIOLOGIE. — *Épaississement généralisé du squelette sous l'effet de l'administration continuelle de lactose.* Note (*) de M. **Paul Louis Fournier** et M^lle **Yvonne Dupuis** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Le Rat âgé qui, à partir du sevrage et pendant toute sa vie, a ingéré de fortes quantités de lactose, présente un épaississement généralisé de son squelette.

Toute introduction de lactose dans la ration du Rat se traduit automatiquement par un accroissement de l'absorption et de la rétention du calcium :

— chez le jeune, un tel effet doit être considéré comme indispensable puisque nécessaire au maintien d'une calcémie normale [2]. Ce but atteint au moyen d'un régime renfermant 12 % de lactose, il est curieux que tout accroissement de la proportion de lactose se traduise par une nouvelle augmentation des quantités de calcium retenues [3];

— chez l'adulte dont la croissance est de plus en plus ralentie, l'ingestion de lactose continue d'assurer une importante rétention calcique pendant toute la vie de l'animal, alors que la vitamine D n'influence plus sensiblement l'utilisation du calcium [4].

La présente expérience réunit les conditions par lesquelles le lactose exalte la rétention calcique : une forte dose administrée pendant un long temps. Nous examinons principalement les répercussions sur le squelette d'une fixation de calcium intense et prolongée. Une autre conséquence importante de cette fixation, celle relative à la formation éventuelle de concentrations calciques extra-osseuses n'est abordée ici que fortuitement.

*Conditions expérimentales.* — Seize rats mâles albinos de l'élevage du laboratoire sont répartis, dès le sevrage, en deux lots semblables. Ceux du premier lot, dit lot « vitamine D », reçoivent un régime de composition centésimale suivante : caséine purifiée, 18; huile d'arachide, 8; amidon de blé; 69,5; mélange salin, 3; mélange vitaminique, 1; acétate d'axérophtol, 0,0002; $O_2Ti$, 0,5. Ce régime renferme en plus une quantité de vitamine D telle que chaque rat en reçoit approximativement 10 U. I. par jour. La composition des mélanges salin et vitaminique a été indiquée antérieurement [4]. Le régime du deuxième lot, dit lot « lactose 35 % » diffère du précédent par l'absence de vitamine D et par l'introduction de 35 % de lactose à la place d'une même proportion d'amidon. Afin d'éviter d'importantes perturbations fonctionnelles, la proportion de 35 % de lactose dans le régime n'est atteinte que progressivement.

L'expérience dure 15 mois. A l'âge de 7 mois, l'un des rats du lot « lactose 35 % » présente une hématurie importante. Devant l'altération rapide de l'état général, l'animal est sacrifié. La calcémie est à 107 mg/l.

A l'autopsie on note dans la vessie l'existence d'un volumineux calcul, ainsi que d'autres concrétions, nombreuses et fines.

A 8 mois, la calcémie de chaque animal est déterminée. Lorsque les rats ont atteint 14 mois, on établit le bilan calcique individuel et l'on détermine la teneur en acide citrique des urines dans les conditions indiquées précédemment [4]. Quelques animaux sont radiographiés [5]. Tous sont sacrifiés à l'âge de 15 mois. Des divers examens auxquels ils sont alors soumis, il ne sera fait état que de ceux relatifs à la morphologie du squelette et à la valeur de la calcémie.

| Désignation des lots. | Calcium (mg/jour). | | | | Calcémie (mg/l) | | Acide citrique urinaire |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ingéré. | absorbé. | urinaire. | retenu. | à 8 mois. | à 15 mois. | (mg/jour). |
| Vitamine D ... | 111 ± 9 | 5 ± 3 | 5 ± 1 | 0 ± 3 | 110 ± 8 | 96 ± 6 | 8 ± 2 |
| Lactose 35 %... | 103 ± 8 | 41 ± 6 | 28 ± 2 | 13 ± 5 | 108 ± 6 | 109 ± 5 | 76 ± 5 |

*Résultats.* — Un tableau groupe les valeurs relatives aux bilans calciques, à la calcémie et à la teneur des urines en acides citrique. Le calcium sérique est toujours sensiblement normal. Cependant, chez les rats âgés, la calcémie est plus élevée chez ceux qui reçoivent du lactose. En fin d'expérience, les animaux du lot « vitamine D » réalisent un excellent équilibre, les pertes et les gains de calcium se compensant exactement. La présence de lactose positive toujours très fortement le bilan : malgré les abondantes quantités de calcium éliminées par l'urine, l'absorption calcique est si élevée que la rétention reste très importante. L'urine des rats du lot « lactose » contient beaucoup d'acide citrique, environ 10 fois plus que celle des autres.

L'examen comparé des radiographies révèle les effets sur le squelette d'une administration de lactose, forte et continuelle. Chez le rat du lot « lactose » (radiographie n° 2) tous les os apparaissent beaucoup plus denses. Le phénomène est général : il apparaît avec une netteté particulière au niveau de la colonne vertébrale et des os des membres, notamment à l'extrémité des os longs; mais il se remarque aussi pour les os du crâne ou pour ceux de la cage thoracique.

Lorsque les radiographies se prêtent à une telle comparaison (et c'est présentement pour les fémurs que l'observation est la plus aisée) on constate que la densification de l'os s'accompagne d'un rétrécissement extrême du canal médullaire.

## Explication des Planches.

*Planche I.*

Radiographies de rats de 15 mois ayant continuellement reçu : 1, *en haut*, de la vitamine D; 2, *en bas*, du lactose (réduit au 1/2).

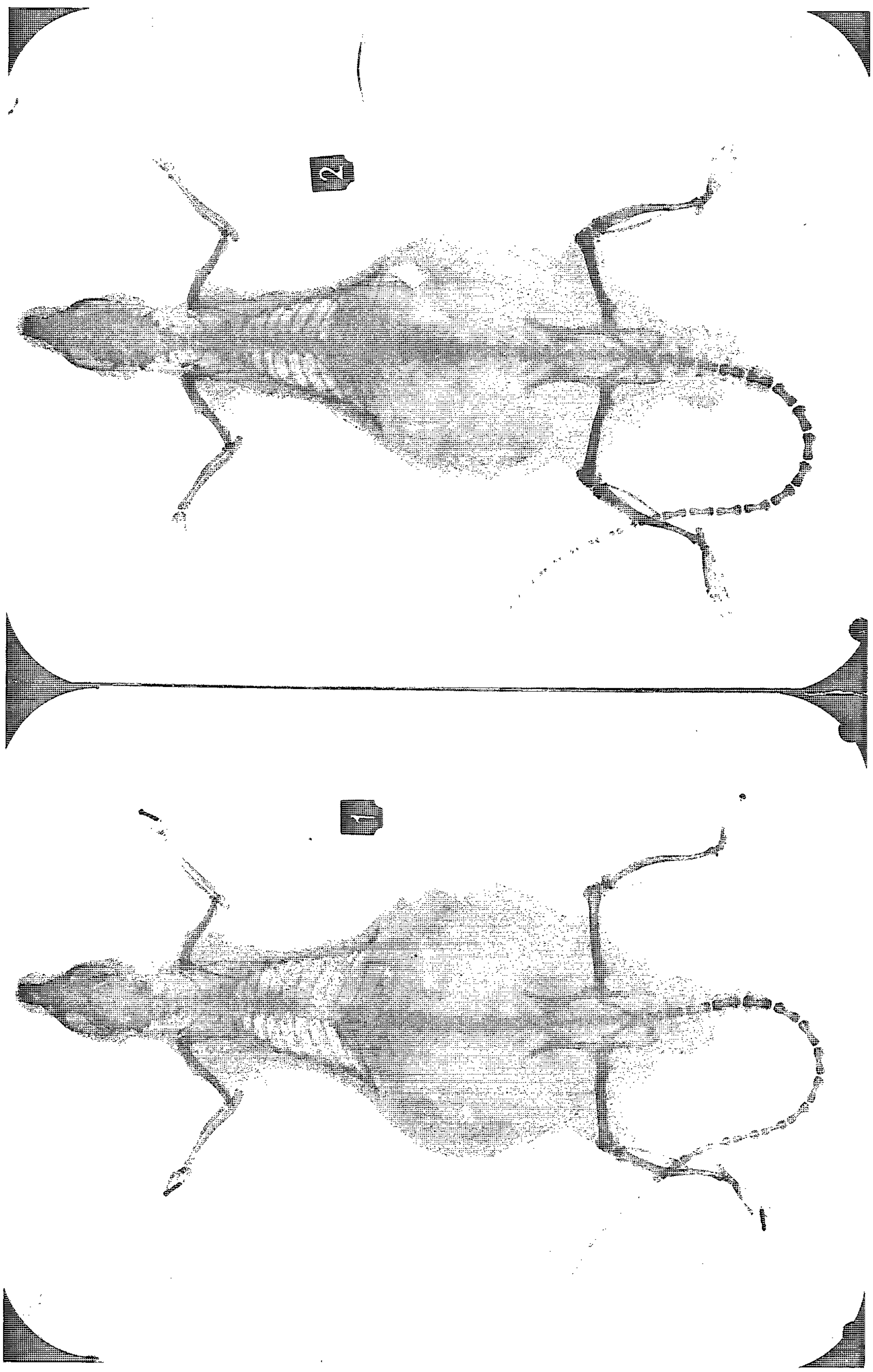


Planche II.

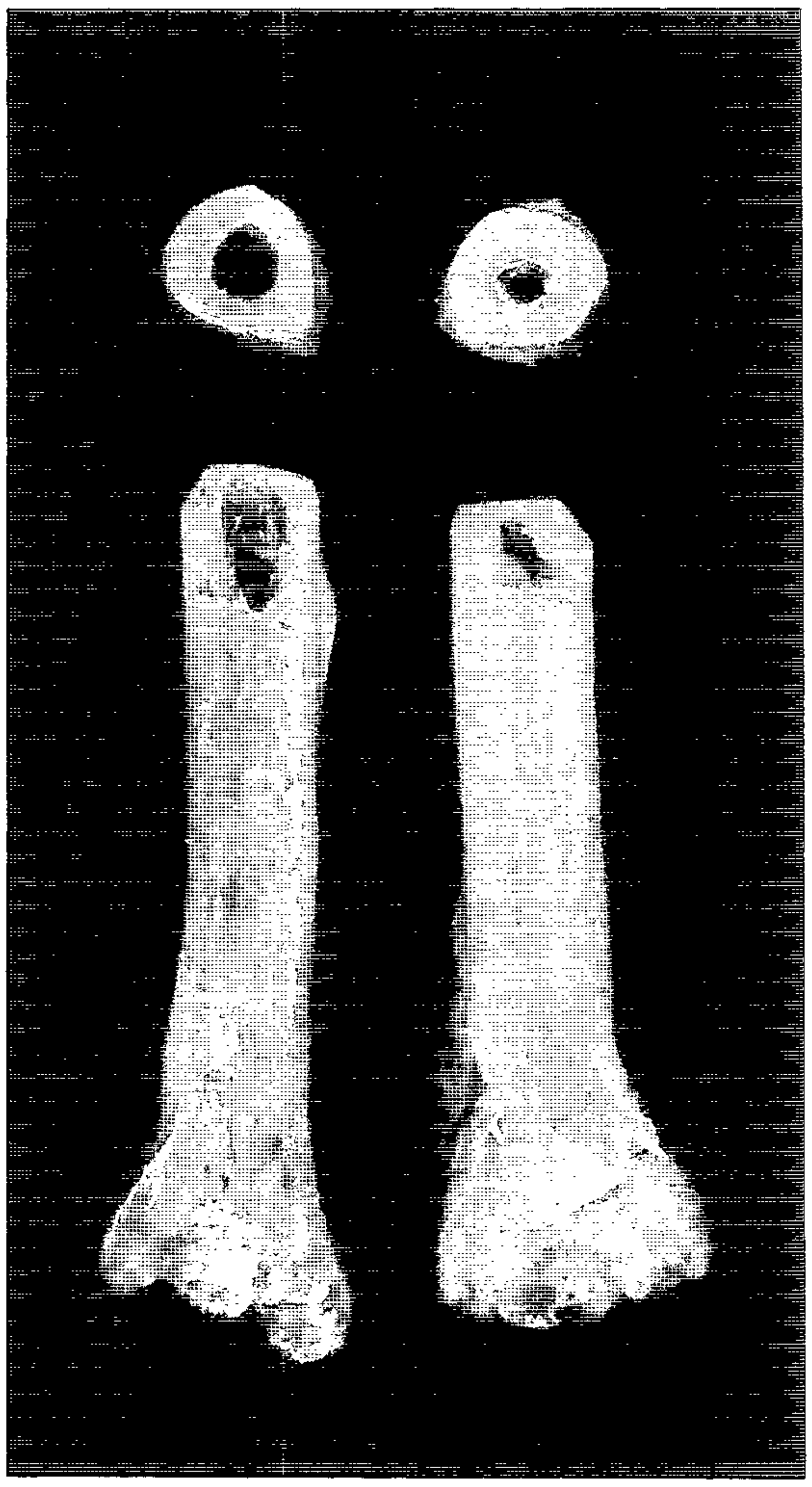


*Planche II.*

Photographies du 1/3 distal du tibia de rats de 15 mois ayant continuellement reçu : *à gauche*, de la vitamine D; *à droite*, du lactose (× 5).

L'examen direct des os corrobore cette tendance à l'occupation par du tissu osseux de l'emplacement généralement réservé au canal médullaire. La photographie ci-jointe montre que, par rapport à l'aspect, cependant très robuste, du tibia d'un animal du lot « vitamine D », l'os d'un animal dont le régime a toujours comporté beaucoup de lactose, se présente plus compact, le canal se réduisant, en coupe, à un fin méat. En outre, apparaissent des caractères essentiels que la radiographie ne fournissait pas : la texture de cet os semble beaucoup plus serrée, la tranche offrant une surface unie et polie; sa couleur, beaucoup plus blanche, rappelle l'albâtre et fait aussitôt penser à l'os marmoréen que les cliniciens rencontrent dans diverses maladies. Cette différence de couleur entre l'os d'un rat du lot « lactose 35 % » et celle d'un os correspondant du lot « vitamine D » apparaît clairement sur les photographies.

*Discussion.* — Une proportion de 35 % de lactose dans le régime n'a pas été choisie arbitrairement. Elle est un compromis entre le désir d'administrer beaucoup de lactose et la nécessité d'éviter les inconvénients connus des fortes doses de ce glucide, tels un certain degré d'inappétence, l'instauration d'un état diarrhéique trop prononcé ou l'apparition de cataracte. Cette proportion n'est pas inhabituelle : de peu inférieure au pourcentage auquel le lactose se trouve dans le lait de vache, elle est très inférieure à sa concentration dans le lait de femme où il compte pour plus de 50 % du poids sec.

Un autre aspect du pouvoir ostéogène du lactose avait retenu l'attention. Pendant l'allaitement, la Ratte qui reçoit un régime complet, équilibré, bien pourvu en calcium, résorbe une partie de son squelette, élargissant le canal médullaire des os longs aux dépens de la matière osseuse réduite parfois à l'état d'une coque amincie. L'introduction de lactose dans le régime de la Ratte allaitante prévient complètement cette atteinte [6]. Ainsi, selon que le lactose est absent du régime maternel alors que le squelette est en grand danger de résorption, ou qu'il est présent dans le régime d'un adulte où sa présence n'est nullement nécessaire, on peut obtenir un os dont le canal, béant, est cerné d'une mince pellicule osseuse ou, à l'opposé, un os si compact que le canal tend à disparaître.

On doit se demander si l'extraordinaire pouvoir ostéogène du lactose, si nettement observé dans les diverses étapes physiologiques de la vie du Rat, peut être transposé à l'espèce humaine.

Les quelques essais directs effectués au moyen du lactose sur un très petit nombre d'hommes ont fourni des résultats incertains qui varient beaucoup selon l'âge des sujets et la méthode employée pour évaluer

l'utilisation du calcium [(7), (8)]. Pourtant, il est bien probable que la puissante action ostéogène du lactose a été observée chez l'Homme, sans que jamais on ait soupçonné que ce glucide pouvait être en cause.

Sous le nom de syndrôme des buveurs de lait, Burnett décrit l'état de malades qui présentent des dépôts calcaires dans de nombreux tissus et, parfois une densification de certains os. Il s'agit d'ulcéreux gastriques qui, chaque jour, pendant souvent plus de 10 ans, ingèrent un volume de lait de l'ordre de 2 l. Ces malades reçoivent aussi d'abondantes quantités de poudres alcalines, généralement calciques, les responsabilités respectives du lait ou des alcalins dans l'apparition du syndrôme ne pouvant alors être établies (9).

Plus près de nous Milliez rapporte une observation très détaillée d'un cas de syndrôme de Burnett où le squelette présente à la radiographie une opacification généralisée, certaines vertèbres étant particulièrement opaques, « ivoire » sur les négatifs. Pour l'auteur, il s'agit d'un état marmoréen des os, d'une véritable ostéosclérose généralisée. Une biopsie de la crête iliaque confirme l'existence d'un tissu osseux anormalement dense (10). L'accord semble excellent entre ces buveurs de lait aux os denses et opaques et les rats présentement en question dont le lactose a épaissi le squelette.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Avec l'assistance technique de Mme J. Gambier et Mlle H. Saussay.

(2) P. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3573.

(3) Y. Dupuis, P. Brun et P. Fournier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2230.

(4) Y. Dupuis et P. Fournier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2906.

(5) Les radiographies ont été faites dans le Service de Radiologie de M. le Docteur Dramez, à l'Hôpital Fernand Vidal.

(6) P. Fournier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 509.

(7) E. Greenwald, J. Samachson et M. Spencer, *J. Nutr.*, 79, 1963, p. 531.

(8) R. Mills, H. Breiter, E. Kempster, B. Mc Gay, D. Pickins et J. Outhouse, *J. Nutr.*, 20, 1940, p. 467.

(9) C. H. Burnett, R. R. Commons, F. Albright et J. E. Howard, *J. Clin. Invest.*, 29, 1950, p. 169.

(10) P. Milliez, A. Ryckewaert, G. Lagrue, D. Fritel et J. Bertrand, *Soc. Méd. des Hôp.*, 73, 1957, p. 339.

(*Laboratoire de Physiologie des Vitamines, de l'École pratique des Hautes Études, 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Physiologie de la formation de la coquille de l'œuf de Poule et équilibre acido-basique du sang.* Note (*) de MM. **Pierre Mongin** et **Louis Lacassagne**, présentée par M. Clément Bressou.

Chez la Poule domestique la formation de la coquille agit directement sur l'équilibre acido-basique du sang. Durant sa calcification, la diminution de la teneur du sang en ions bicarbonates entraîne une alcalose respiratoire compensatrice par baisse de la $p\text{-}CO_2$ sanguine qui maintient relativement constante la valeur du pH.

Chez la Poule domestique, la coquille de l'œuf renferme 5 g environ de carbonate de calcium dont 2 g de $Ca^{++}$ et 3 g de $CO_3^{--}$.

Suivant l'heure à laquelle se produit la calcification, le calcium que l'utérus puise dans le sang provient, soit de la digestion, soit du squelette dont un des rôles est de stocker temporairement le calcium sous forme de phosphates.

L'os ne peut donc fournir les ions carbonates nécessaires à la formation de la coquille. Nous avons pensé que les ions carbonates formés dans l'utérus provenaient des ions bicarbonates du sang et que la formation de la coquille agissait directement sur l'équilibre acido-basique du sang : l'acidose métabolique due à la perte d'ions $CO_3H^-$ entraînant une alcalose respiratoire compensatrice par baisse de la $p\text{-}CO_2$ sanguine de façon à maintenir constante la valeur du pH [2].

Dans une première expérience nous avons relevé le pH, la $p\text{-}CO_2$ et la concentration en ions bicarbonates du sang au cours de la formation de la coquille.

Les résultats ont été obtenus sur six poules Rhode × Wyandotte M 41 âgées d'un an. Les prélèvements de sang ont été effectués au niveau de la veine alaire gauche par la méthode de la canule permanente et à heures fixes durant toute la formation de l'œuf dans l'oviducte. Toutes les mesures ont été relevées sur le deuxième œuf de la série à l'aide de l'appareillage Radiometer (microélectrode unit, Astrup tonomètre et pH-mètre 3) selon la méthode de Siggaard-Andersen et Engel [1] en admettant *a priori* que les diagrammes établis sur mammifères s'appliquaient au sang des oiseaux compte tenu de la différence de teneur en hémoglobine et en protéines.

Le tableau I donne l'ensemble des variations du pH, de la $p\text{-}CO_2$ et des ions $CO_3H^-$ au cours de la formation de l'œuf dans l'oviducte. Nous avons pris pour témoins deux coqs, l'un Rhode × Wyandotte, l'autre Rhode Island Red sur lesquels nous avons enregistré les mêmes paramètres de l'équilibre acido-basique du sang durant 27 h consécutives dans les mêmes conditions et aux mêmes moments que pour les poules. Ces résultats sont groupés au tableau II.

Les données relevées sur les poules font apparaître une chute de 30 % des ions $CO_3H^-$ environ 22 h après l'oviposition du premier œuf de la série, c'est-à-dire en fin de calcification du deuxième œuf de cette série.

TABLEAU I.

*Variations du pH sanguin, de la teneur en ions bicarbonates et de la p-$CO_2$ du sang au cours de la formation de l'œuf dans l'oviducte de Poule.*

| Après oviposition (h). | Nombre de poules. | Moyennes $\pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$. pH. | $CO_3H^-$ (méquiv/l). | $p$-$CO_2$ (mm Hg). | Variation nette (en %) de la valeur à l'oviposition (temps 0). pH. | $CO_3H^-$. | $p$-$CO_2$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0...... | 6 | 7,522 ± 0,013 | 29,6 ± 0,8 | 37,7 ± 1,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 3 30... | 5 | 7,530 ± 0,015 | 31,2 ± 1,4 | 38,1 ± 1,4 | +0,11 | + 5,8 | + 1,2 |
| 5...... | 5 | 7,533 ± 0,015 | 31,5 ± 1,1 | 38,2 ± 1,7 | +0,14 | + 6,4 | + 1,3 |
| 10...... | 5 | 7,523 ± 0,013 | 27,5 ± 1,3 ([b]) | 34,7 ± 1,4 ([b]) | +0,01 | − 7,0 | − 7,8 |
| 15...... | 5 | 7,478 ± 0,012 ([b]) | 24,6 ± 0,7 ([d]) | 34,4 ± 1,0 ([c]) | −0,59 | −16,9 | − 8,6 |
| 20...... | 6 | 7,454 ± 0,020 ([d]) | 22,4 ± 0,7 ([d]) | 33,4 ± 1,3 ([d]) | −0,91 | −24,3 | −11,3 |
| 22...... | 5 | 7,411 ± 0,016 ([d]) | 20,7 ± 0,3 ([d]) | 32,1 ± 1,3 ([d]) | −1,48 | −30,1 | −14,7 |
| 25...... | 4 | 7,435 ± 0,018 | 23,7 ± 1,3 | 35,5 ± 1,4 | −1,16 | −20,1 | − 5,7 |
| 30...... | 1 | 7,483 | 29,1 ± 0,9 ([a]) | 38,7 | −0,52 | − 1,6 | + 2,8 |

Pour les ions bicarbonates, les différences entre les valeurs à 22 et 25 h ou 25 et 30 h sont seules significatives. ($P < 0{,}05$ entre 22 et 25 h, 25 et 30 h; $P < 0{,}001$ entre 22 et 30 h.)

([a]) 3 poules.

([b]) Valeur significativement différente de la valeur à 5 h : $P < 0{,}05$.

([c]) Valeur significativement différente de la valeur à 5 h : $P < 0{,}01$.

([d]) Valeur significativement différente de la valeur à 5 h : $P < 0{,}001$.

TABLEAU II.

*Constance des éléments essentiels de l'équilibre acido-basique du sang chez le Coq durant 27 h consécutives.*

| Race. | pH. | $CO_3H^-$ (méquiv/l). | $p$-$CO_2$ (mm Hg). | Nombre de prélèvements. |
|---|---|---|---|---|
| Rhode Wyandotte M 41... | 7,448 ± 0,023 (*) | 33,1 ± 0,77 | 49,9 ± 2,31 | 6 |
| Rhode Island Red....... | 7,451 ± 0,026 | 31,3 ± 2,12 | 46,9 ± 3,78 (**) | 7 |

(*) Moyennes $\pm t \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ ($t$ de la table de Student).

(**) $p$-$CO_2$ moins homogène que pour R × W à cause d'une légère infection des voies respiratoires.

A ce moment la $p$-$CO_2$ est minimale et explique la relative stabilité du pH (variation de 1,5 %).

La formation de la coquille déclenche donc une acidose métabolique partiellement compensée par une alcalose respiratoire.

Inversement, on peut penser qu'une alcalose respiratoire due à une hyperventilation est susceptible de provoquer une acidose métabolique par excrétion rénale des ions bicarbonates. Cette hypothèse permettrait d'expliquer que, par forte chaleur, la fragilité de la coquille augmente du fait de l'hyperventilation due à la régulation thermique. Nous nous proposons de la vérifier prochainement.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) O. SIGGAARD-ANDERSEN et K. ENGEL, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 12, 1960, p. 177.

([2]) H. W. DAVENPORT, *The A, B, C of Acid Base Chemistry*, The University of Chicago Press, 1962.

(*Station de Recherches avicoles, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Estérification préférentielle du cholestérol par l'acide élaïdique au niveau de la muqueuse intestinale du Rat ingérant un mélange de glycérides élaïdiques et oléiques.* Note (*) de Mlle **Françoise Plumasson** et M. **Charles Frayssinet**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les acides *trans* sont présents dans les lipides alimentaires ayant subi l'hydrogénation. Chez le Rat ayant ingéré pendant un temps suffisant un mélange de lipides contenant 70 % d'isomères *trans*, on trouve que 90 % des acides gras estérifiant le cholestérol au niveau de la muqueuse intestinale sont constitués par de l'acide élaïdique; après 48 h de jeûne, la teneur n'est plus que de 22 %. Il s'agit d'un phénomène lié aux processus de digestion et résorption intestinale des lipides.

La présence de quantités notables d'isomères *trans* des acides gras, dans les lipides alimentaires ayant subi l'hydrogénation, nous a conduits récemment à étudier l'incorporation de l'acide élaïdique, isomère de l'acide oléïque, dans les divers lipides des différents organes du Rat ([1]). Nous avons été frappés par le taux d'incorporation exceptionnellement élevé au niveau des esters du cholestérol de la muqueuse intestinale. Précédemment, une teneur plus élevée en acide élaïdique dans les esters du cholestérol que dans les glycérides avait été signalée par Favarger ([2]) en 1942 pour la muqueuse intestinale du Lapin et du Chat, et par R. G. Sinclair et coll. ([4]) en 1947 dans le cas du foie. Mais aucune étude systématique n'a été faite. Dans le présent travail, nous résumons les résultats d'expériences confirmant ce phénomène, précisant les conditions dans lesquelles on observe *in vivo* une estérification très nettement préférentielle du cholestérol de la muqueuse intestinale par l'acide *trans*, et nous indiquons l'interprétation qu'on peut en donner.

*Matériel et Méthodes.* — Nous avons utilisé des animaux de souche Wistar élevés au laboratoire et soumis à des régimes semi-synthétiques pendant une durée suffisante pour atteindre l'équilibre de composition de leurs lipides.

Les régimes ont une teneur normale en protéines (caséine), saccharose, sels et vitamines; ils contiennent 10 % de lipides constitués par une triélaïdine commerciale ([5]) dont la composition est la suivante : triglycérides, 70 %; monodiglycérides, 22 %; acides gras libres, 7 %. L'ensemble de ces différentes fractions contient 70 % d'acide élaïdique, le reste étant essentiellement constitué par des glycérides de l'acide oléique.

Les rats sont sacrifiés par décapitation, la muqueuse intestinale est immédiatement prélevée, pesée et conservée dans l'alcool.

Le dosage des lipides est effectué selon les techniques classiques : extraction à l'appareil de Kumagawa, séparation des différentes classes de lipides par chromatographie sur colonne d'acide silicique, dosage de l'acide élaïdique par spectrophotométrie infrarouge ([6]).

*Résultats.* — Nous avons constitué trois séries expérimentales différentes :

I. Les animaux ont reçu le régime de base avec la triélaïdine comme seul apport lipidique.

Ils présentent tous les symptômes caractérisant les carences en acides gras essentiels (chute de poids, dermatoses, et stérilité).

II. Les deux autres séries d'animaux ont ingéré un régime dans lequel la carence en acides gras essentiels a été corrigée par l'adjonction de 0,8 % d'huile de noix, ce qui assure une croissance et une reproduction satisfaisante.

Une de ces séries a été divisée en deux lots : un lot non à jeun et un lot d'animaux mis à jeun 48 h avant le sacrifice.

Les résultats sont rassemblés sur le tableau ci-dessous :

*Teneur en acide élaïdique des esters du cholestérol et des glycérides de la muqueuse intestinale.*

| Catégories d'animaux. | Esters du cholestérol. Quantité totale d'acide gras (mg). | Quantité expérimentale d'acide élaïdique (mg). | % d'acide élaïdique. | Glycérides. — % d'acide élaïdique. |
|---|---|---|---|---|
| 1re série : | | | | |
| 5 animaux | 20,1 ± 1,1 | 18,8 ± 3,3 | 94 ± 3,5 | 28,8 ± 3 |
| 2e série : | | | | |
| 5 animaux | 8,1 ± 2,6 | 6,8 ± 2,3 | 80 ± 6 | 40,4 ± 1,2 |
| 3e série : | | | | |
| Non à jeun : 7 animaux | 11 ± 2,4 | 10,8 ± 3 | 89 ± 7,2 | 29 ± 2 |
| A jeun : 6 animaux | 3,4 ± 0,4 | 0,2 ± 0,02 | 22 ± 4 | 26,3 ± 2,5 |

Dans ce tableau, nous indiquons à côté du pourcentage d'acide élaïdique incorporé dans les esters du cholestérol, celui présent dans les glycérides de la muqueuse intestinale.

*Discussion des résultats et Conclusions.* — Deux sortes de faits nous semblent ressortir de ces résultats :

1° Lorsque les animaux ingèrent le régime durant un temps suffisamment long, les esters du cholestérol de la muqueuse intestinale sont très riches en acide élaïdique : 90 % en moyenne; certains échantillons étant même exclusivement constitués par de l'élaïdate de cholestérol. Dans les autres lipides, l'incorporation de ce même acide ne dépasse pas 30 à 40 %.

2° Il s'agit là d'un mécanisme intervenant dans les phénomènes digestifs car, si les animaux sont mis à jeun (3e série), le pourcentage d'incorporation tombe à 22 % pour les esters du cholestérol. Par ailleurs, nous avons montré avec Henry [3] que lorsque le pourcentage d'acide élaïdique des esters du cholestérol de cette muqueuse est très élevé, on trouve également un pourcentage élevé d'acide *trans* dans les esters du cholestérol hépatique; et

qu'inversement chez le rat ayant un pourcentage d'acide élaïdique faible dans la muqueuse intestinale, il est faible également dans le foie.

3° Étant donné que dans la triélaïdine ingérée, la teneur en acide *trans* est seulement de 70 %, l'acide oléique faisant 30 % des acides gras, on est conduit à penser que l'affinité de l'acide *trans* pour le stérol est nettement supérieure à celle de l'acide oléique d'où l'obtention dans certains cas d'esters constitués uniquement d'élaïdate de cholestérol.

La cholestérolestérase pancréatique dans la lumière intestinale ou l'enzyme des cellules de la muqueuse, catalyserait préférentiellement la réaction acide élaïdique + cholestérol → élaïdate de cholestérol. Il est intéressant de rappeler que G. Clément et J. Clément (1) ont montré qu'*in vitro*, en présence de cholestérolestérase du suc pancréatique de Rat, certains acides gras estérifient préférentiellement le cholestérol en particulier l'acide oléique-isomère *cis*.

Ici la forme *trans* aurait une affinité supérieure pour le cholestérol à celle de la forme *cis*-naturelle.

Les recherches en cours doivent nous permettre de préciser les raisons de ces différences d'affinité, en rapport pensons-nous, avec la structure de la chaîne d'acides gras selon que cette chaîne présente une isomérie *cis* ou *trans*.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) G. CLÉMENT et J. CLÉMENT, *C. R. Soc. Biol.*, 150, n° 2, 1956, p. 336.
(2) P. FAVARGER, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 68, n$^{os}$ 3-4, 1962, p. 409-418.
(3) F. PLUMASSON et L. HENRY, *Archives des Sciences physiologiques*, 18, fasc. 2, 1964.
(4) R. G. SINCLAIR et L. CHIPMAN, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 773-779.
(5) C'est la Maison Astra qui a préparé pour nous de la triélaïdine.
(6) Les dosages d'acide élaïdique ont été effectués en partie au laboratoire de Spectroscopie moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris et en partie au laboratoire de Microbiologie de l'I.N.R.A. à Jouy-en-Josas.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S.*, B. P. n° 8, *Villejuif*.)

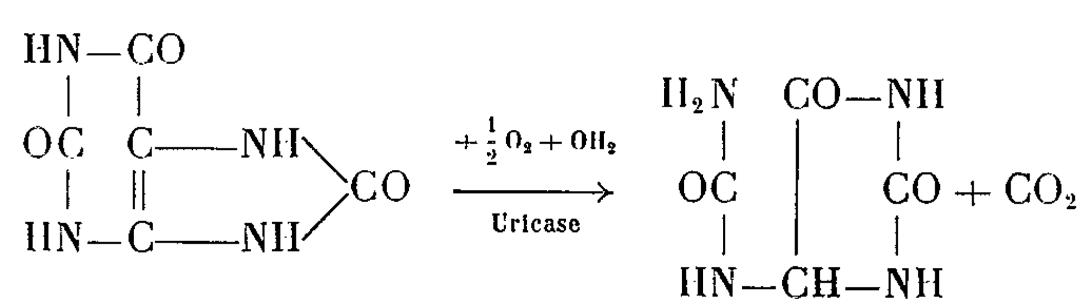
PHYSIOLOGIE. — *Sur la présence de l'uricase chez les Crustacés.* Note (*) de M. **Roger Boulesteix**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

L'uricase, premier chaînon de l'uricolyse, a été recherchée chez 19 espèces de Crustacés. Contrairement à l'opinion généralement admise, cette enzyme ne se manifeste avec une grande activité que chez une seule espèce; elle semble plutôt, selon les cas, ou peu active, ou absente.

On considère actuellement comme bien établi que l'ammoniaque est, chez les Crustacés, le terme principal de tout le métabolisme azoté, protidique et nucléique [(1), (2)]. Ces animaux possèderaient en particulier toutes les enzymes de la chaîne de l'uricolyse, enzymes qui, par étapes successives, dégradent l'acide urique jusqu'au stade de l'ammoniaque.

Il convient toutefois de remarquer qu'une telle conclusion, si générale, n'est fondée que sur un petit nombre de recherches, effectuées sur l'hépatopancréas de deux espèces : l'Écrevisse et le Homard. Nous avons cru bon de reprendre la question et de rechercher les enzymes de l'uricolyse dans l'ensemble de la classe des Crustacés.

Dans un premier temps nous avons recherché l'uricase qui catalyse la transformation de l'acide urique en allantoïne :




Acide urique. Allantoïne.

Nous nous sommes adressé d'abord à des animaux entiers, nous réservant de revenir plus tard sur le cas des organes séparés, et nous avons choisi les sujets, autant que possible, hors de la période de la mue.

L'enzyme a été recherchée par spectroscopie différentielle dans l'ultraviolet [(3), (4)], en nous inspirant d'un protocole déjà utilisé pour les Insectes (5).

On place, au bain-marie, à 38°, des milieux E, $T_1$, $T_0$, ainsi composés :

| | E. | $T_1$. | $T_0$. |
|---|---|---|---|
| Poudre homogène de Crustacés séchés sous vide (mg)... | 50 | 50 | - |
| Solution d'acide urique à 1 g/l avec carbonate de lithium à 0,75 g/l (ml)........ | 0,5 | - | 0,5 |
| Solution de carbonate de lithium à 0,75 g/l (ml)........ | - | 0,5 | - |
| Tampon acide borique-soude de pH 9,3 de Clark et Lubs (ml)........ | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| Toluène (gouttes)........ | 3 | 3 | 3 |
| Durée (h)........ | 3 | 3 | 3 |

A la fin de l'expérience on refroidit chacun des milieux, on les neutralise, et après dilution adéquate, on mesure l'absorption de chacun d'eux à la longueur d'onde 290,5 m$\mu$, qui correspond au maximum d'absorption de l'acide urique en solution neutre. On lit :

$\delta E$, absorption mesurée pour le milieu en expérience E;
$\delta T_1$, absorption mesurée pour le témoin $T_1$;
$\delta T_0$, absorption pour la solution d'acide urique $T_0$.

On tire

$$\Delta = \delta T_0 + \delta T_1 - \delta E.$$

La valeur obtenue pour $\Delta$ nous permet de calculer, d'après la courbe d'étalonnage, la quantité d'acide urique détruite.

Les résultats de nos premières recherches sont inscrits dans le tableau ci-dessous où l'activité de l'uricase est exprimée en pourcentage d'acide urique détruit.

| | Nom de l'espèce. | % d'acide urique détruit. |
|---|---|---|
| | Sous-classe I : *Entomostracés.* | |
| 1. Phyllopodes : | *Artemia salina* Leach | 5 |
| 2. Cirripèdes : | *Balanus perforatus* Brugn | 3 |
| | *Sacculina carcini* Thompson (partie externe) | 57 |
| | Sous-classe II : *Malacostracés.* | |
| 1. Isopodes : | *Idothea baltica* Pall | 0 |
| | *Lygia oceanica* L | 0 |
| | *Oniscus asellus* L | 0 |
| 2. Amphipodes : | *Gammarus pulex* L | 0 |
| | *Talitrus saltator* Mont | 5 |
| 3. Décapodes : | | |
| Macroures : | *Crangon vulgaris* Fabricius | 3 |
| | *Caridina desmaresti* Milne-Ed | 9 |
| | *Palæmon* (*Leander*) *serratus* Fabr | 10 |
| | *Nephrops norvegicus* L | 0 |
| Anomoures : | *Eupagurus bernhardus* L | 4 |
| | *Porcellana platycheles* Penn | 10 |
| Brachyoures : | *Portunus puber* L | 13 |
| | *Carcinus* (*Carcinides*) *mænas* Penn | 4 |
| | *Cancer* (*Platycarcinus*) *pagurus* L | 4 |
| | *Maia squinado* Risso | 0 |
| | *Pisa tetraodon* Penn | 14 |

A l'examen de ce tableau, on constate que seul le Cirripède parasite *Sacculina carcini* semble pourvu d'une uricase vraiment active. Nous ne pouvons pas actuellement préciser si c'est là un caractère propre à cette espèce, ou un phénomène en relation avec la vie parasitaire.

Les autres Crustacés étudiés ou bien possèdent une uricase à activité plus ou moins limitée, ou bien en sont dépourvus. La répartition de l'enzyme est donc très irrégulière et sans rapport avec la systématique. Nous retrouvons ici un fait déjà signalé dans de nombreux groupes d'êtres vivants (6) et, en particulier, chez les Insectes [(5), (7)].

Ces résultats montrent combien il est dangereux de généraliser à tout un ensemble des conclusions énoncées après un très petit nombre d'observations. *Ils viennent infirmer l'opinion admise par tous d'après laquelle les Crustacés doivent être considérés comme uricolytiques.* Dans cet ordre, l'uricolyse n'est qu'exceptionnellement importante; elle est totalement absente chez un bon nombre d'espèces et chez d'autres elle semble si limitée qu'on peut se demander si, *in vivo*, tout l'acide urique est réellement dégradé.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) M. FLORKIN et G. DUCHATEAU, *Arch. Int. Physiol.*, 53, 1943, p. 267-307.
(2) C. L. PROSSER, *Comparative animal physiology*, Saunders, New York, 1952.
(3) H. M. KALCKAR, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 429-443.
(4) E. PRAETORIUS, *Biochem. biophys. Acta*, 2, 1948, p. 602-613.
(5) P. RAZET, *Recherches sur l'uricolyse chez les Insectes* (*Thèse*, Rennes, 1961).
(6) A. BRUNEL et G. CAPELLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 29, 1947, p. 427-444.
(7) P. RAZET, *Arch. Orig. Serv. Docum. C. N. R. S.*, 361, 1957.

ENDOCRINOLOGIE. — *Épiphysectomie chez le têtard d'Alytes.* Note (*) de M. **Pierre Disclos**, présentée par M. Robert Courrier.

L'ablation de l'épiphyse chez les têtards entraîne une stimulation thyroïdienne qui ne semble pas provoquée par une action sur la pituitaire ni par une hypersécrétion du noyau préotique. L'opération n'entraîne pas de notables modifications des gonades femelles, seules étudiées systématiquement jusqu'ici. Des résultats déjà constatés de l'ablation diencéphalique, le blocage de la métamorphose n'est pas dû à l'absence de l'épiphyse enlevée simultanément.

L'anatomie et la physiologie de l'épiphyse chez les Vertébrés ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches. De ces travaux, deux tendances, d'ailleurs contradictoires, se dégagent. Foa, le premier, en 1912 et 1924 [(1), (2)] montre que la pinéalectomie entraîne une puberté précoce chez l'Oiseau et le Rat. Très récemment, Thieblot et Blaise (3) et A. Moszkowska (4) soulignent l'effet inhibiteur de l'épiphyse sur les fonctions testiculaires et ovariennes chez les Vertébrés supérieurs. L'épiphysectomie entraînerait une hyperactivité des gonades tant mâles que femelles. A l'opposé, Combescot et Demaret (5) chez *Emys Leprosa*, vertébré inférieur il est vrai, notent une atrophie testiculaire très nette après épiphysectomie. Ils signalent en outre une hyperactivité thyroïdienne et une forte accumulation de neurosécrétats dans les noyaux paraventriculaires. Seul, à notre connaissance Adler en 1914 (6) pratiqua l'épiphysectomie chez les têtards de *Rana temporaria* à l'aide d'un thermocautère appliqué directement sur la peau du crâne. La mortalité postopératoire s'éleva à près de 99 %. Les résultats obtenus, quant à l'évolution morphogénétique de ces animaux semblent donc peu probants. P. Niaussat et Mme Niaussat (7) comparent les effets pharmacodynamiques de la sérotonine (5-hydroxytryptamine) et des extraits épiphysaires et concluent à une corrélation possible. La sérotonine a inhibé la métamorphose des têtards de *Bufo bufo* et de *Discoglossus pictus*, traités par ces auteurs.

Dans le cadre d'une étude sur les facteurs de la maturité génitale, nous avons donc repris l'étude du rôle de l'épiphyse chez le têtard d'Amphibien et plus particulièrement chez *Alytes obstetricans*. Nous avons opéré sur de jeunes têtards (stade $B_2$ = stade 26 de Witschi) de longueur, poids et stade rigoureusement contrôlés et identiques. L'épiphyse se présente comme un petit organe sphéroïde, creux, reposant sur le toit du diencéphale, et en liaison avec le troisième ventricule par sa partie postérieure. Nous avons procédé par ablation chirurgicale après trépanation. La mortalité postopératoire est nulle. Il n'y a pas de réactions pigmentaires marquées après opération. On note, deux mois après l'intervention, une nette avance de stade des opérés par rapport aux témoins (E au lieu de $B_3$). Le diagramme de métamorphose fait ressortir que le premier témoin métamorphosé est contemporain du dernier opéré métamorphosé. La taille des opérés, à la

métamorphose étant au moins égale à celle des témoins, il n'est donc pas douteux que l'extirpation de l'épiphyse entraîne une accélération de la croissance et de la morphogenèse des têtards.

L'étude histologique des thyroïdes des témoins et des opérés confirme ce résultat. Chez les témoins, la thyroïde, bien développée, montre des vésicules à épithélium cubique. La colloïde est légèrement rongée sur les bords. Chez les opérés, on note de nombreux massifs cellulaires sans vésicules apparentes (hyperplasie du tissu interstitiel thyroïdien). De nombreuses vésicules thyroïdiennes, dont l'épithélium est remarquablement haut, sont vidées de leur colloïde. La thyréostimulation par épiphysectomie semble intense, et nettement plus marquée que celle qu'on peut obtenir par illumination permanente. Des animaux soumis à un stimulus lumineux permanent conservent une image histologique de la thyroïde sensiblement normale, bien que leur métamorphose soit nettement hâtée. Les récepteurs photosensibles diencéphaliques agissent indirectement (par l'intermédiaire de l'hypophyse) sur la thyroïde et modèrent ainsi son fonctionnement. Leur extirpation, ainsi que celle du complexe hypophysaire, fait disparaître toute action de la lumière ([8]).

L'hypophyse des animaux épiphysectomisés, étudiée par les méthodes tinctoriales d'Herlant ([9]) ne semble pas devoir renfermer de très nombreuses cellules $\delta$ typiques malgré un hyperfonctionnement thyroïdien. Il paraît également très difficile d'identifier des cellules $\beta$ gonadotropes.

Le noyau préoptique étudié par la méthode de Gomori n'apparaît pas non plus exceptionnellement riche en neurosécrétions. La neurohypophyse en est par contre abondamment pourvue.

L'étude des gonades n'a pu être que partielle par le fait que la plupart des animaux opérés se sont révélés être du sexe femelle (1 mâle pour 4 femelles). L'épiphysectomie ne semble pas devoir produire une nette gonadostimulation contrairement à ce qui a été observé chez les Mammifères, mais elle ne provoque pas une atrophie génitale marquée comme chez la Tortue d'eau. Les ovocytes, bien développés présentent un noyau sphérique central. Les témoins métamorphosés montrent généralement des ovocytes avec un noyau souvent périphérique et plus ou moins lobé.

La nette accélération de la métamorphose produite par pinéalectomie a pu provoquer un décrochage de la lignée somatique partie en avant-garde par rapport à la lignée germinale. Il est alors difficile de conclure à un retard de la maturité génitale, mais inversement la gonadostimulation, si elle est effective, a pu être ainsi masquée par la puissante thyréostimulation qui a résulté de l'opération.

L'indéniable thyréostimulation constatée, et la relative pauvreté de l'hypophyse en cellules $\delta$ permet peut-être de conclure à une action directe de l'épiphyse sur la thyroïde et à une réponse en « feed back » de l'hypophyse. Il est difficile d'inclure dans ce schéma le diencéphale d'autant plus que le

noyau préoptique n'apparaît pas autrement riche en neurosécrétats. Remarquons qu'un sujet métamorphosé après avoir subi une notable accélération de morphogenèse du fait d'une exposition prolongée à la lumière, ne montre pas non plus une richesse extraordinaire en matériel neurosécrété. L'action de l'épiphysectomie sur les gonades, larvaires il est vrai, se révèle des plus discrètes. Cependant ce résultat ne saurait infirmer dans l'état actuel de nos recherches, ceux trouvés par différents auteurs.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) C. Foa, *Arch. Ital. Biol.*, 57, 1912, p. 233.
(2) C. Foa, *Arch. Sci. Biol.*, 12, 1928, p. 306.
(3) L. Thiéblot et S. Blaise, *Ann. Endoc.*, 24, 1963, p. 270.
(4) A. Moszkowska, *Ann. Endoc.*, 24, 1963, p. 215.
(5) Ch. Combescot et J. Demaret, *Ann. Endoc.*, 24, 1963, p. 204.
(6) L. Adler, *Arch. Entwick. Mech.*, 40, 1914, p. 18.
(7) P. Niaussat et Mme Niaussat, *Soc. Sc. Phys. et Nat. Bordeaux*, 1960, p. 115.
(8) P. Disclos, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1383.
(9) M. Herlant, *Bull. Micr. Appl.*, 10, 1960, p. 37.
*Colloque sur la glande pinéale* (*Ann. Endoc.*, 24, 1963, p. 97-390).

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,*
*de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

NUTRITION. — *Le rôle des protides dans l'utilisation des nutriments énergétiques chez le Poussin.* Note (*) de MM. **Claude Calet**, **Jean Guillaume**, **Pierre Delpech** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. Robert Courrier.

La quantité et la qualité des protides conditionnent la consommation d'aliment chez le Poussin et interviennent sur le rendement énergétique de la ration.

Le rôle des calories dans l'utilisation métabolique de l'azote est bien connu. En revanche, on a peu étudié l'influence des apports azotés sur l'utilisation des nutriments énergétiques. *A priori*, on pouvait penser que la rétention d'azote et le stockage des calories dans l'organisme sont liés puisque nous avons montré que la consommation spontanée de nutriments énergétiques est étroitement solidaire de la quantité et de la qualité des protides ingérés sous forme de repas séparé ([1]). Dans le but de savoir dans quelle mesure la rétention azotée rend compte de l'accroissement des calories tissulaires et du rendement énergétique, nous avons eu recours à l'alimentation séparée. Le poussin reçoit sa nourriture en deux repas : une ration protéique limitée en quantité et un repas protéiprive dont il dispose *ad libitum*. Ainsi peut-on étudier les effets propres des protides sans limiter la consommation de calories de l'animal.

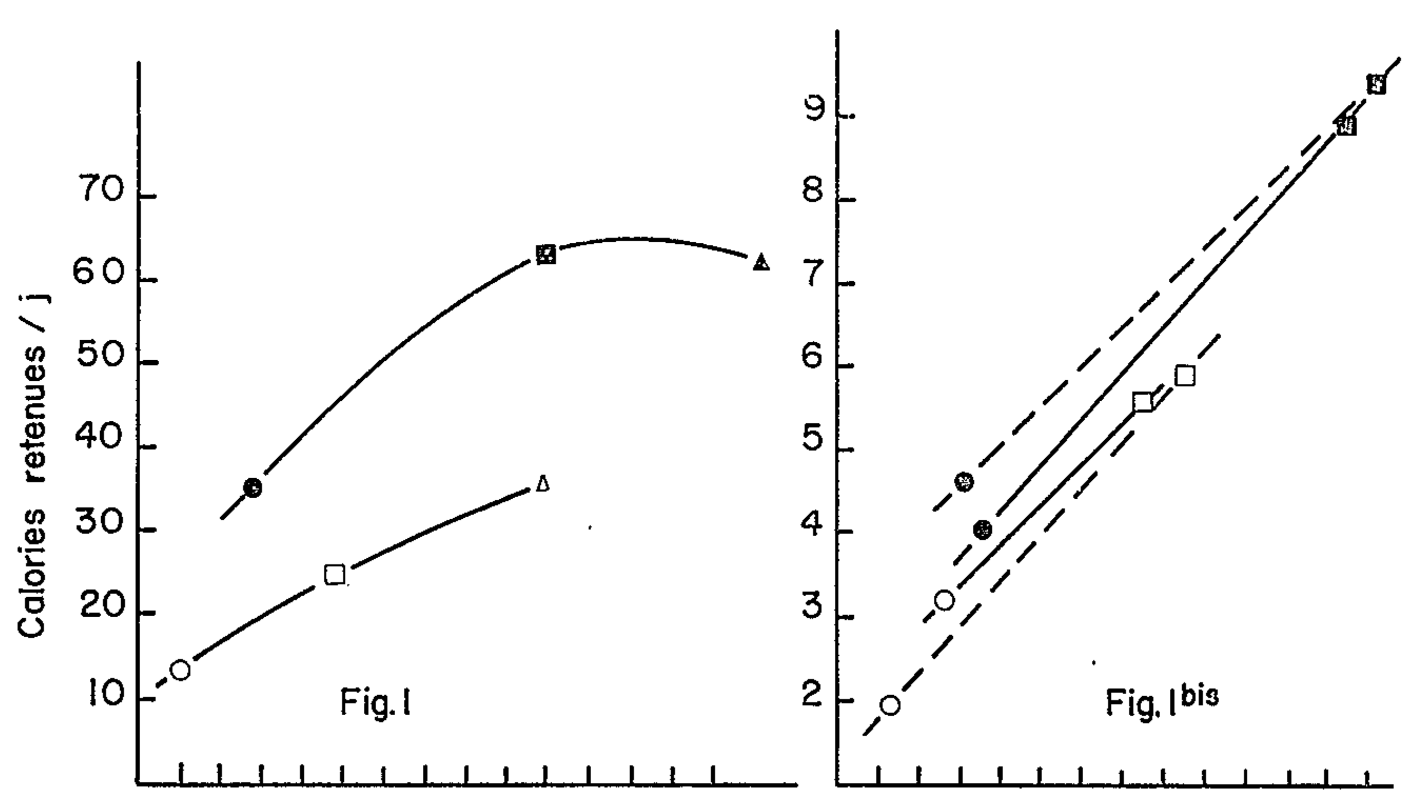



Fig. 1. — Poussins Rhode Island Red × Wyandotte de 4 semaines.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2,7 g de protides/j | : ○ | Arachide | ● | Poisson. |
| 6,7 | » : □ | » | ■ | » |
| 12,1 | » : △ | » | ▲ | » |

Fig. 1 *bis*. — Poussins Arbor Acre d'un jour.

Protides de haute valeur : ● 1,68 g/j ■ 3,36 g/j.
Protides de faible valeur : ○ 1,68 g/j □ 3,36 g/j.
Aliment non azoté glucidique ————————
Aliment non azoté lipidique - - - - - - - - - - - - -

Deux expériences de 15 jours sont effectuées dans des conditions nutritionnelles les plus diverses : choix des matières azotées (poisson, arachide ou mélanges de caséine et de sésame), quantités de protides ingérés (1,68 à 12,12 g/jour), composition de l'aliment non azoté (glucides ou mélange de glucides et de lipides), âge et origine des poussins.

Les gains corporels d'azote et de calories sont consignés dans les figures 1 et 1 *bis* qui illustrent la relation entre ces deux paramètres.

Les rétentions de calories et d'azote évoluent dans le même sens. Il arrive que la rétention calorique se maintienne en plateau pour les forts taux azotés dans le cas du poisson (*fig.* 1). Néanmoins, l'influence de la valeur biologique des protides alimentaires sur le dépôt de calories est manifeste. Que ce soit à dose égale de protides ingérés ou à quantité égale d'azote retenu, les protides les plus efficaces permettent les rétentions énergétiques les plus élevées. La composition du régime protéiprive ne change rien à ce phénomène : les différences s'accusent lorsqu'on substitue des lipides aux glucides dans l'aliment non azoté (*fig.* 1 *bis*).

Pour mieux mettre en évidence le rôle des protides dans l'utilisation des calories, nous avons calculé le coefficient d'utilisation énergétique (C. U. E. = calories retenues × 100/calories ingérées). Les figures 2 et 2 *bis* mettent en évidence ses variations en fonction de l'azote retenu.

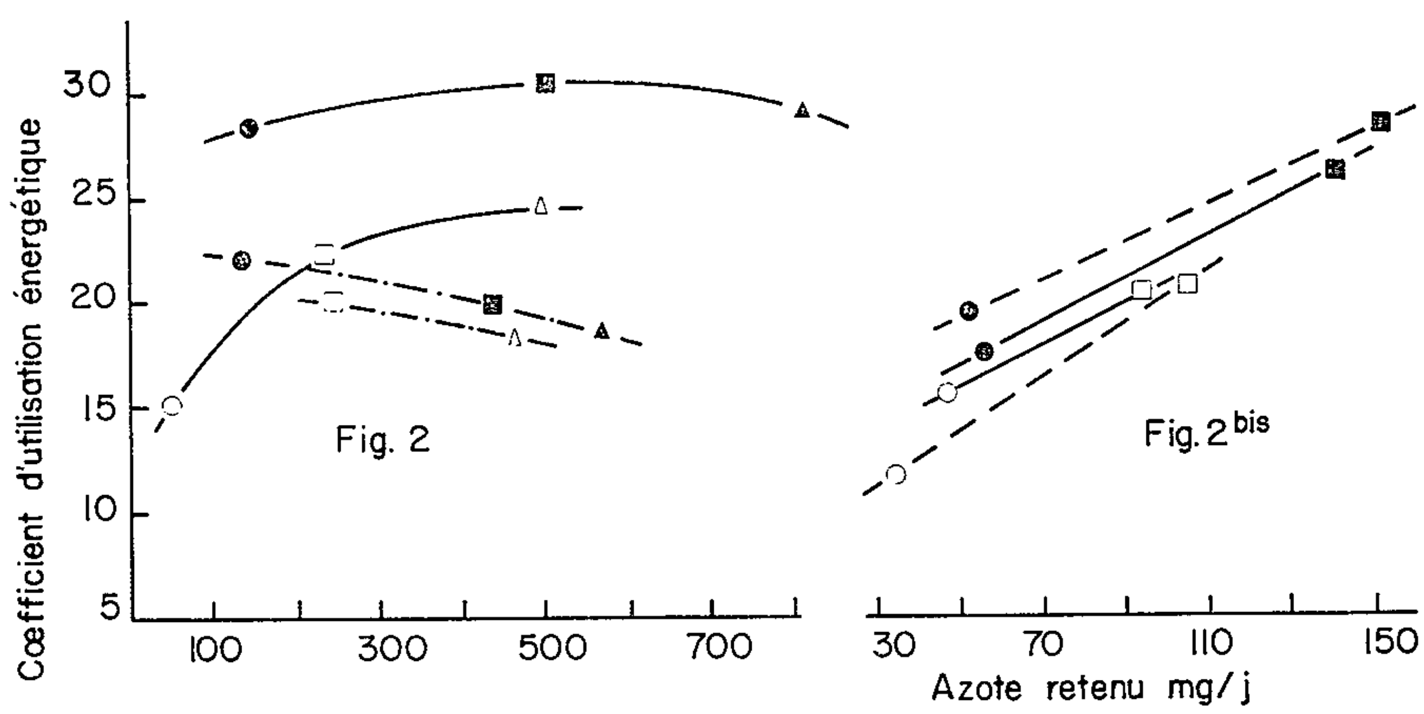



Fig. 2 et 2 *bis* (*mêmes légendes que pour les figures* 1 et 1 *bis*)
Régimes protéiprives *adlibitum.* ———— et - - - - - - - -
» » restreints -·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·

Le C. U. E. s'élève au fur et à mesure que la rétention d'azote s'accroît sauf dans un cas, celui du poisson. A égalité de rétention azotée, ce sont les protides les plus efficaces qui provoquent la meilleure utilisation de l'énergie. Non seulement, ils assurent l'accumulation la plus importante de calories corporelles mais encore, ils le font avec le meilleur rendement.

On peut interpréter ces résultats en invoquant l'action des protides sur la consommation de nutriments énergétiques : celle-ci augmente lorsque

la quantité ou la valeur biologique des protides s'élève. Dans les figures 3 et 3 *bis* nous avons porté les valeurs du C. U. E. en fonction de la consommation de calories.

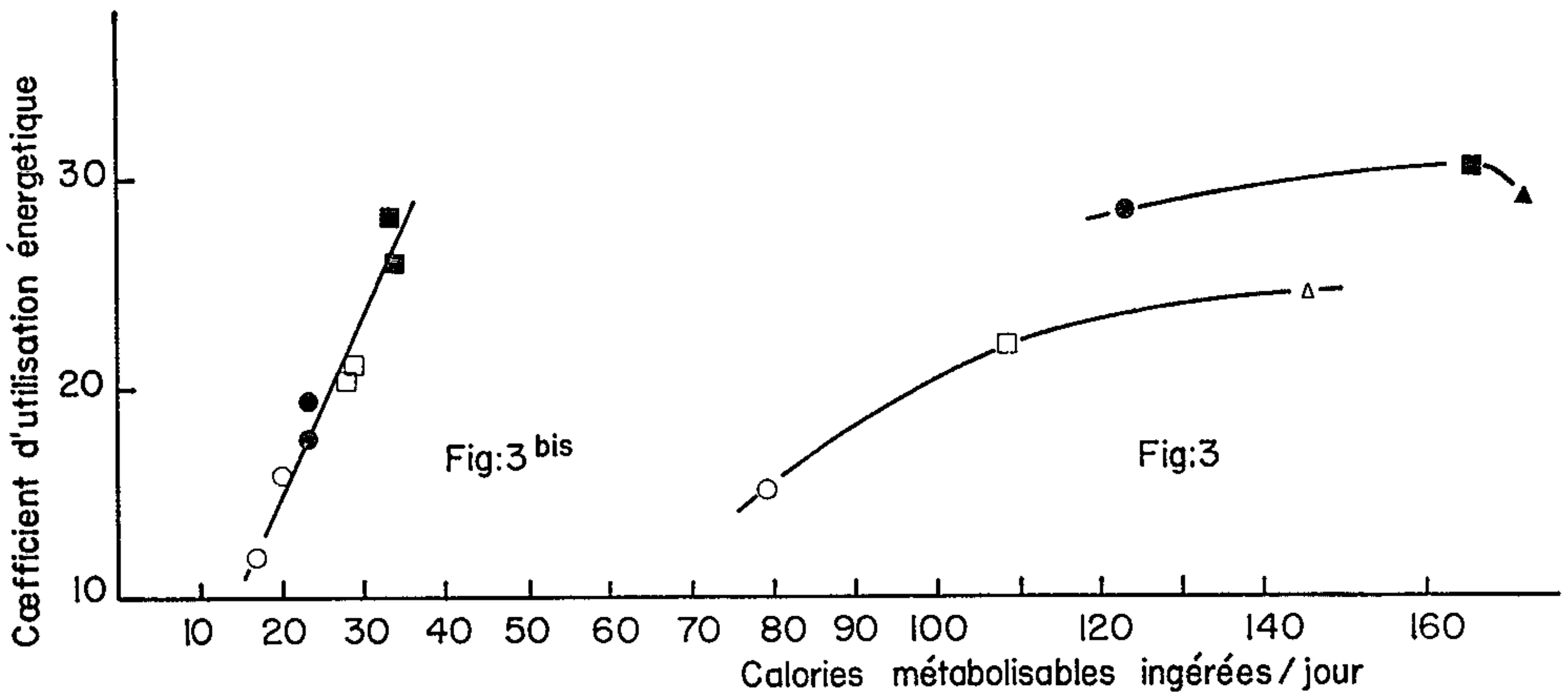



Fig. 3 et 3 *bis* (*mêmes légendes que pour les figures* 1 et 1 *bis*)

Le C. U. E. est amélioré lorsque le nombre de calories ingérées s'accroît. Il existe même une corrélation très étroite entre ces deux variables comme le montre la figure 3 *bis* ($r = + 0{,}98$). Notons cependant une exception : il s'agit du taux le plus élevé de farine de poisson avec lequel le rendement énergétique semble diminuer. Toutefois ni cette réduction, ni l'augmentation concomitante de la consommation ne sont significatives. Nous avons également étudié des poussins dont l'apport énergétique est limité à 110 Cal. métabolisables par jour (*fig.* 2). On assiste à une faible diminution du stockage des calories corporelles lorsque l'azote retenu s'accroît. Par contre, à égalité de rétention azotée, le rendement énergétique demeure du même ordre quelle que soit l'origine des protides.

C'est donc principalement par un mécanisme de régulation de l'appétit que les protides agissent sur l'utilisation des nutriments caloriques et conditionnent par là même le rendement énergétique de la ration.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J. Abraham, C. Calet, A. Rérat et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2768.

(*Station de Recherches Avicoles, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise*
et *Centre de Recherches sur la Nutrition, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *Étude de quelques caractéristiques des miels récoltés par certains Méliponines brésiliens.* Note (*) de MM. **Michel Gonnet**, **Pierre Lavie** et **Paulo Nogueira-Neto**, présentée par M. Robert Courrier.

La recherche de substances antibactériennes dans le nid de certains Méliponines par l'un de nous [Lavie (1)] s'étant révélée fructueuse, nous avons décidé d'étudier de plus près les miels récoltés par quelques espèces brésiliennes afin de comparer ces résultats et ceux obtenus depuis plusieurs années [Lavie (1)] à propos des miels récoltés par *Apis mellifica.* Si l'étude et l'analyse de ces derniers miels ont donné lieu à de très nombreux travaux il n'en est pas de même pour les Méliponines et seuls quelques auteurs [(2), (3)] et l'un de nous Nogueira-Neto (4) ont procédé à ces dosages notamment dans les miels de *Melipona quadrifasciata* Lep. Les miels de Méliponines devraient être, de par leurs origines, très variables dans leur composition. Cependant nous n'avons pas trouvé comme nous allons le voir de très grandes différences entre ces miels en ce qui concerne leurs propriétés physiques et leurs propriétés biologiques. Nous savons depuis longtemps et plus précisément depuis une dizaine d'années que ces miels sont très riches en eau [(3), (4)] et que leur acidité est en général supérieure à celle des miels de l'Abeille mellifique.

Nous avons résumé dans le tableau ci-après les résultats obtenus d'après les dosages que nous avons effectués. La teneur en eau a été mesurée au réfractomètre d'Abbe, l'acidité d'après la méthode de White, l'inhibine d'après la méthode Dold modifiée par Lavie et Gonnet (5), l'amylase d'après la méthode de Shade, l'invertase d'après la méthode de Gontarski et l'hydroxyméthylfurfural (HMF) d'après Gonnet (6). Nous avons volontairement réduit le nombre des résultats et nous n'avons conservé que ceux concernant les miels ayant toutes garanties d'origine et de conservation. Cependant certains miels n'apparaissant pas sur ce tableau nous ont donné des nombres très voisins (miels de *Nannotrigona testaceicornis*, de *Tetragonisca jaty* et de *Scaptotrigona bipunctata*). Par contre, les résultats de dosages concernant deux types de miels français récoltés par *Apis mellifica* sont portés sur le tableau pour comparaison. Ces chiffres représentent la moyenne de plusieurs échantillons. De nombreux autres types de miels récoltés par *Apis mellifica* donnent toujours des résultats voisins.

Nous constatons les faits suivants :

1° Les teneurs en HMF sont sensiblement les mêmes dans les miels récoltés par les diverses abeilles. La teneur en invertase est toujours supérieure chez les miels de Méliponines sauf dans un seul cas douteux (dosage après deux ans de conservation).

2° La teneur en eau et en inhibine, l'acidité sont beaucoup plus élevées et le pH plus bas dans les miels de Méliponines que dans les miels d'*Apis*

| Dosages. | | Miel récolté par | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Melipona compressipes.* | | *Scaptotrigona postica.* | *Melipona quadrifasciata anthidioides.* | *Apis mellifica.* | *Apis mellifica.* |
| Observations | Miel 1961, conservé 2 ans, cristallisé | | Miel 1963, liquide | Miel 1963, liquide | Miel 1962 de lavande | Miel 1961 de bruyère cendrée |
| Teneur en $H_2O$ (%) | 22,3 | | 26,5 | 41,9 | 15,9 | 17,8 |
| Acidité par rapport au poids de matière sèche (méquiv/kg miel). Acidité libre | 25,1 | | 83,7 | 103,3 | 22 | 46,25 |
| Lactone | 7,1 | | 21,1 | 13,7 | 12,5 | 31 |
| Acidité totale | 32,2 | | 104,8 | 117 | 34,5 | 77,25 |
| pH | 3,65 | | 3,40 | 3,35 | 3,65 | 3,90 |
| Hydroxyméthylfurfural microgramme dans 1 g de miel (matière sèche) | 35,8 | | 18,9 | 31,5 | 17,8 | 29,7 |
| | En 1961. | En 1963. | | | | |
| Inhibine (note selon Dold) (les miels sont ramenés à 38 % $H_2O$) | 4 | 4 | 5 (*) | 5 (*) | 4 | 4,5 |
| Invertase (en milligrammes de saccharose hydrolysé en 2 H par la diastase contenue dans 50 mg de miel) | – | | 24,56 | 27,54 | 5,92 | 16,88 |
| Amylase [ml d'amidon (sol à 1 %) hydrolysé à 1 H par la diastase contenue dans 1 g de miel] | 0 | | 0 | 0 | 39,87 | 26,63 |

(*) Sans limite supérieure.

*mellifica*. Les différences sont toujours dans le même sens en ce qui concerne l'eau, l'acidité et le pH et nos dosages confirment les travaux antérieurs sur ce sujet. Ces miels sont *très riches en substances antibactériennes* et dans certains cas nous n'avons pas trouvé par dilution la limite inférieure de leur activité. Les miels de *Scaptotrigona bipunctata* et de *Tetragonisca jaty* (non portés sur le tableau) ont fourni respectivement les notes 5 et 4,7. Enfin l'inhibine contenue dans le miel de *Melipona compressipes* n'a pas subi d'altération après une conservation à + 4°C et à l'obscurité pendant deux ans.

3° Le miel de *Melipona compressipes* se rapproche plus des miels d'*Apis mellifica* que ceux des autres Méliponines. En effet certaines valeurs sont voisines : teneur en eau, acidité, inhibine, pH. Cependant l'absence d'amylase permet de le différencier très nettement.

4° *En effet les miels de Méliponines que nous avons examinés ne contiennent presque jamais d'amylase*. Ce fait est certainement le plus saillant de notre étude car les miels d'*Apis mellifica* recèlent toujours cette diastase (quoique parfois en très faible quantité). Cette amylase n'a pas été détruite par un chauffage puisque ces miels montrent la présence d'invertase à l'analyse sauf dans un seul cas douteux. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de renseignements concernant la production d'amylase chez les Méliponines, et le travail récent de Cruz Landim ([7]) sur l'histologie de leurs glandes ne nous éclaire pas les raisons de cette absence.

*En conclusion* on peut dire que *la différence importante entre les miels d'*Apis mellifica *et ceux de Méliponines semble résider toujours ou presque toujours dans l'absence d'amylase*. D'autre part la richesse en eau de ces miels doit permettre des altérations rapides. Pourtant la conservation correcte de certains échantillons peut s'expliquer d'une part grâce à l'acidité de ces miels et d'autre part à la présence de *substances antibiotiques en concentration généralement beaucoup plus* élevée que chez les miels d'*Apis mellifica*.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) P. Lavie, *Ann. Abeille*, 3, nos 2-3, 1960.
([2]) H. Ihering (Portuguese translation by R. von Ihering and Bruno Sampaio Correia, 1930). *Biol. Agr.*, 31, nos 6-7-8, 1903, p. 435-506 et 649-714.
([3]) W. E. Kerr, *Symposium on food Gathering Behavior of Hymenoptera*, 3, 1959, edited at Cornell University Ithaca, New York, U. S. A., p. 24-31.
([4]) P. Nogueira-Neto, *Editôra Chacara e Quintais São Paulo*, 1953, 280 pages.
([5]) M. Gonnet et P. Lavie, *Ann. Abeille*, 3, n° 4, 1960, p. 349-364.
([6]) M. Gonnet, *Ann. Abeille*, 6, n° 1, 1963, p. 53-67.
([7]) C. Costa Cruz Landim, *Thèse*, Faculté de Sâo-Paulo, 29 juillet 1960, 75 pages.

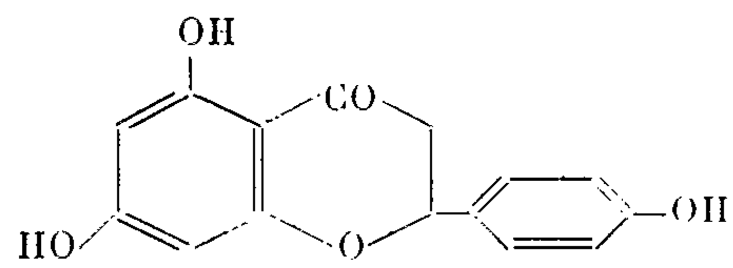
(*Station Expérimentale d'Apiculture,*
*I. N. R. A., Montfavet, Vaucluse, France*
et *Dept. de Zoologia, Fac. Filos., Ciências e Letras, Univ., Sâo-Paulo, Brasil.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Incorporation de l'acide trans-cinnamique* ($^{14}C$)-3 *dans les composés flavoniques de* Prunus Avium. Note (*) de MM. **Albert Ville** et **Henri Pachéco**, présentée par M. Marcel Delépine.

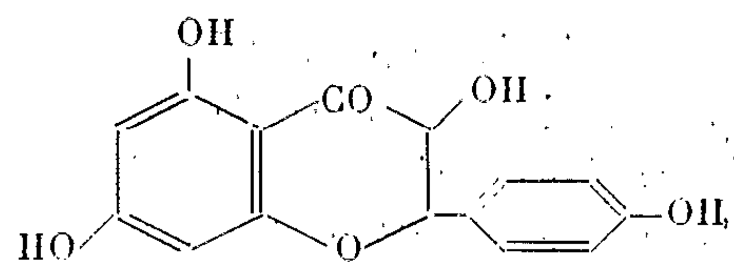
Les branches de *Prunus Avium* incorporent l'acide trans-cinnamique ($^{14}C$)-3 dans la naringénine (I) et l'aromadendrine (II).

Dans le cadre d'une étude générale de la biogenèse des composés flavoniques, nous avons exposé, dans une Note précédente [1], les résultats d'expériences préliminaires concernant l'incorporation de l'acide trans-cinnamique ($^{14}C$)-3, par *Robinia pseudo-acacia*, dans une flavanone : la robtine, et un flavanonol : la dihydrorobinétine.

Voici un nouvel exemple montrant que l'acide cinnamique peut être un précurseur d'une flavanone et du flavanonol correspondant. *Prunus Avium*, à cause de sa richesse en composés flavoniques [[2] à [7]], a paru un matériel favorable à l'étude de la filiation entre ces composés. Déjà, l'un de nous, en collaboration avec P. Comte, G. Zwingelstein, J. Favre-Bonvin et C. Mentzer [[8], [9]]. avait prouvé que cet arbre peut utiliser l'acide cinnamique pour édifier la *d*-catéchine. Nous apportons maintenant des arguments expérimentaux en faveur de l'incorporation de cet acide dans la naringénine (I) et dans l'aromadendrine (II).



(I)



(II)

10 mg de cinnamate de potassium [[10], [11]] d'activité spécifique 250 μCi/mM, sont dissous dans 10 ml d'eau distillée et administrés à un jeune *Prunus Avium* ($h = 4$ m), par perfusion d'une branche, selon la technique de Mentzer [12]. L'expérience a été réalisée en juin 1963 [13]. Après un mois et demi, la radioactivité s'étend sur une longueur de 45 cm à partir du point de perfusion. Ce segment est prélevé, élagué, coupé en menus fragments qui sont épuisés par macération dans l'éther ($3 \times 200$ ml). Les solutions éthérées, évaporées sous vide, donnent 192 mg de résidu sec (radioactivité : 2 300 cp.mn.mg$^{-1}$).

Cet extrait, déposé sous forme d'un trait, sur huit feuilles de papier Whatmann n° 4 ($40 \times 40$ cm), a été soumis à la chromatographie descendante (solvant : $H_2O$, AcOH, 98-2). Les deux aires de papier de même $R_f$ que les substances témoins (I, naringénine, $R_f$ 0,22; II, aromadendrine, $R_f$ 0,45) sont délimitées. Les substances contenues dans ces zones sont éluées par le méthanol bouillant ($3 \times 50$ ml).

L'extrait correspondant à l'aire (I) est chromatographié sur trois feuilles (solvant : AcOH à 30 %). Le produit de même $R_f$ que la naringénine (0,72) est élué avec le méthanol bouillant (3×30 ml). L'évaporation du solvant sous vide donne 3,5 mg de résidu sec (radioactivité : $240 \pm 6$ cp.mn.mg$^{-1}$) qui est ensuite dissous, avec 14 mg de naringénine pure, inerte [14], dans l'alcool aqueux. On recueille 6 mg d'aiguilles blanches (radioactivité : $48,6 \pm 1$ cp.mn.mg$^{-1}$) dont les constantes (F, spectre ultraviolet, $R_f$) sont les mêmes que celles de la naringénine. En tenant compte de la dilution, la radioactivité de la naringénine isolée est $48,6 \times 5 = 243 \pm 5$ cp.mn.mg$^{-1}$.

L'extrait correspondant à l'aire (II) (37 mg) contient aromadendrine et catéchine; il est chromatographié sur trois feuilles (solvant : butanol saturé d'eau). Le produit de même $R_f$ que l'aromadendrine (0,88) est élué avec le méthanol bouillant. Le solvant évaporé abandonne 17 mg d'aromadendrine qui est dissoute avec 34 mg d'aromadendrine pure, inerte [14], dans un mélange hydroalcoolique. Après 2 jours se déposent 25 mg de cristaux (activité spécifique) $14\,400 \pm 500$ cp.mn.mM$^{-1}$), dont les constantes physiques (F, spectre, $R_f$) sont identiques à celles de l'aromadendrine pure. La substance radioactive (10 mg) a été convertie en kaempférol à l'aide d'une solution bouillante de bisulfite de soude à 5 % (ébullition : 2 h). Le flavonol recristallisé a une activité spécifique de $13\,800 \pm 500$ cp.mn.mM$^{-1}$. La concordance des activités spécifiques de l'aromadendrine et du kaempférol permet de conclure que la radioactivité mesurée appartient bien à l'aromadendrine.

Ces expériences confirment :

— que l'acide cinnamique peut constituer un précurseur des flavanones et des flavanonols;

— qu'il existe une parenté biogénétique entre flavanones et flavanonols.

Il reste à préciser, objet de notre préoccupation, si les deux types de substances se forment à partir d'un précurseur commun (chalcone) ou bien si les flavanonols dérivent des flavanones par hydroxylation.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) A. Ville et H. Pachéco, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 312.
([2]) C. Mentzer et H. Pachéco, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 956-962.
([3]) C. Mentzer, H. Pachéco et A. Ville, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 1137.
([4]) H. Pachéco, L. Cronenberger et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 439.
([5]) H. Pachéco, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 971.
([6]) Masao Hasegawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1738.
([7]) J. Chopin et H. Pachéco, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1593.
([8]) P. Comte, A. Ville, G. Zwingelstein, J. Favre-Bonvin et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1117.
([9]) Ph. Comte, A. Ville, G. Zwingelstein, J. Favre-Bonvin et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1097.

([10]) A. VILLE, PH. COMTE, G. ZWINGELSTEIN et J. FAVRE-BONVIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1552.
([11]) Produit synthétisé avec la collaboration de J. Pla.
([12]) C. MENTZER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2354.
([13]) Arbre mis à notre disposition par C. Mentzer.
([14]) H. PACHÉCO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 111-117.

(*Service de Chimie biologique,*
*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les alcaloïdes des fruits du* Genista pilosa *L. : caractérisation par chromatographie en phase gazeuse; isolement de la cytisine.* Note (*) de MM. **Guy Faugeras** et **Michel Paris**, présentée par M. René Fabre.

Dans les fruits du *Genista pilosa* L., trois alcaloïdes ont pu être mis en évidence grâce à plusieurs méthodes physicochimiques, notamment la chromatographie en phase gazeuse. Deux de ces bases ont été identifiées à la cytisine et à la N-méthyl-cytisine. De plus, la cytisine a été isolée sous forme de picrate cristallisé.

Dans le cadre de recherches sur les constituants des Légumineuses appartenant à la tribu des Génistées, nous avons déjà étudié plusieurs espèces : *Sarothamnus scoparius* K.; *Genista purgans* L., *Genista tinctoria* L., *Spartium junceum* L., *Ulex europæus* L., *Ulex nanus* Forst. [(1), (3)] et *Retama rætam* Webb et Berth. [(2), (6)]. Nous exposons aujourd'hui les premiers résultats obtenus avec le *Genista pilosa* L., Genêt indigène encore peu étudié au point de vue chimique. Notre premier but a été d'y rechercher les alcaloïdes, abondants dans les autres espèces du même genre.

Au point de vue botanique, le Genêt poilu (*Genista pilosa* L.) est une plante très polymorphe; les individus que nous avons étudiés correspondaient au type moyen de l'espèce. Ils ont été récoltés en pleine fructification (septembre) dans une lande du massif des Monédières (Corrèze), vers 800 m d'altitude.

1. *Essais préliminaires.* — Avec des échantillons des divers organes de la plante fraîche des teintures au 1/5 stabilisées dans l'alcool à 96° ont été préparées. Ces extraits ont été ensuite analysés par chromatographie ou électrophorèse sur papier selon des techniques déjà mises au point lors de l'étude des autres espèces [(2), (3)] : chromatographie ascendante dans le mélange de Partridge (butanol-acide acétique-eau, 4-1-5) dans le butanol chlorhydrique (butanol, 100 ml; acide chlorhydrique pur, 15 ml; eau, q. s. p. saturer) et dans le butanol saturé d'eau sur papier imprégné de phosphate monopotassique M/5; électrophorèse bidimensionnelle en électrolyte acide (acide formique, 5 %), puis alcalin (ammoniaque, 10 %).

A la suite de ces expériences, trois alcaloïdes ont pu être mis en évidence mais uniquement dans les fruits, à l'exclusion de tous les autres organes de la plante. Ces corps sont même localisés dans les graines au moment de la maturité complète du fruit.

Les deux plus abondants de ces alcaloïdes ont des $R_f$ en chromatographie semblables à ceux des dérivés insaturés du nor-lupinane : cytisine et N-méthyl-cytisine (respectivement dans le mélange de Partridge : 0,29 et 0,33; dans le butanol chlorhydrique : 0,18 et 0,20; dans le butanol aqueux : 0,10 et 0,15). En électrophorèse bidimensionnelle, les déplacements vers la cathode sont : en milieu acide, 65 mm en 2 h 15 mn

sous 15 V/cm; en milieu alcalin, 8 mm et 0 en 1 h 15 mn sous 20 V/cm. D'autre part, ils sont révélés en rose par le chlorure ferrique (à 1 % dans l'alcool à 95°), ce qui est une réaction assez caractéristique de ce groupe ([3]).

La troisième base, dont la proportion est très faible, paraît assez voisine des deux autres et de l'anagyrine. Elle est décelable par électrophorèse : déplacements dans les conditions ci-dessus : 60 mm en milieu acide et 0 en milieu alcalin; anagyrine : 63 et 0.

2. *Extraction des alcaloïdes totaux.* — A la suite de ces premiers résultats, nous avons tenté d'isoler les alcaloïdes en utilisant une méthode voisine de celle qui avait permis l'extraction de cytisine des fruits du *Retama rætam* Webb et Berth. ([2]).

415 g de fruits mûrs broyés sont traités par lixiviation avec de l'alcool tartrique (1,50 % d'acide tartrique dans l'alcool à 90°), jusqu'à disparition de la réaction des alcaloïdes (4 l). La liqueur obtenue est ensuite concentrée à basse température jusqu'au volume de 200 ml, puis additionnée de 250 ml d'eau pour précipiter les graisses, cires ou résines. Après filtration, la solution est à nouveau ramenée au volume de 200 ml.

Un contrôle ayant permis de constater que le marc renfermait encore des alcaloïdes, un deuxième épuisement est effectué d'abord par lixiviation avec l'acide sulfurique à 5 % (poids/volume), puis par décoction avec la même solution, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Ces liqueurs sulfuriques réunies sont ensuite neutralisées par la lessive de soude diluée (jusqu'à pH 7), puis après addition de 1,50 g d'acide tartrique, concentrées sous vide à basse température jusqu'au volume de 350 ml.

Les deux solutions extractives issues du traitement à l'alcool tartrique ou à l'acide sulfurique sont ensuite traitées de manière identique. Un lavage à l'éther (6 fois 150 ml) et au chloroforme permet d'éliminer les restes de cires, graisses, résines ou pigments abondants dans les fruits. Après alcalinisation franche à la soude au 1/3 (jusqu'à pH $> 12$), la liqueur aqueuse est épuisée par le chloroforme (5 fois 100 ml) et la phase chloroformique de teinte rosée est rapidement lavée à l'eau qui élimine la plus grande partie de la coloration. Des contrôles effectués aux différents stades de cette extraction montrent que le chloroforme extrait la totalité des alcaloïdes, mais qu'une partie de ceux-ci est perdue lors du lavage à l'eau.

Les liqueurs chloroformiques sont ensuite desséchées au sulfate de sodium anhydre et évaporées à sec. Elles abandonnent ainsi un résidu vitreux rose brunâtre d'alcaloïdes totaux (poids : 0,213 g), soit, par rapport aux fruits desséchés : 0,55 ‰, et, par rapport aux graines : 1,50 ‰ environ.

Après chromatographie ou électrophorèse sur papier, ce résidu apparaît comme constitué des trois alcaloïdes caractérisés dans les teintures, leurs proportions respectives étant très inégales : cytisine, +++; N-méthylcytisine, +; autre alcaloïde : traces.

3. *Étude par chromatographie en phase gazeuse.* — Afin de préciser ces résultats le mélange des alcaloïdes extraits du *Genista pilosa* L. a été étudié par chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode récente convient particulièrement à la séparation des dérivés du nor-lupinane et Lloyd ([4]) l'a appliquée à quelques alcaloïdes purs.

L'appareil employé est un Aerograph Hy-FI modèle A 600 B, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène. Après différents essais de phases stationnaires [silicone SE 30, XF 1150, XE 60, XE 60 traité + HMDS, silicone rubber ([7])], une colonne renfermant 10 % de silicone SE 30 sur chromosorb W 60/80 a été retenue; sa longueur est de 3 m et sa température d'utilisation 245°, celle de l'injecteur étant de 270°. Le débit du gaz vecteur (azote), à l'entrée de la colonne est de 25 ml/mn. Enfin, les prises d'essai sont constituées par une solution chloroformique à 1 % du résidu alcaloïdique ou des témoins de cytisine, N-méthyl-cytisine et anagyrine bases; 1 à 3 $\mu$l de ces solutions sont injectés à l'aide d'une microseringue.

Les temps de rétention, mesurés en minutes à partir du début de la sortie du solvant sont les suivants : cytisine, 6,2 mn; N-méthyl-cytisine, 5,7 mn; anagyrine, 17,2 mn; alcaloïdes du *Genista pilosa* L., 5,7, 6,2 et 16,7 mn. La répétition de cette dernière mesure avec des témoins internes permet de confirmer la présence de cytisine et de N-méthyl-cytisine, elle montre aussi que le troisième alcaloïde est voisin mais distinct de l'anagyrine.

4. *Isolement de la cytisine.* — Une fraction (100 mg) du résidu d'alcaloïdes bruts est dissoute dans un petit volume d'alcool à 96° et additionnée d'une solution alcoolique saturée d'acide picrique jusqu'à acidification. Il apparaît immédiatement un précipité jaune vif. Après un séjour de 24 h au réfrigérateur, le précipité est recueilli par centrifugation et séché (poids : 88 mg). Analysé par chromatographie et électrophorèse il apparaît comme constitué de cytisine et de traces de N-méthyl-cytisine. Afin d'éliminer ce dernier corps le précipité est lavé 3 fois avec 3 ml d'acétone bouillante dans laquelle le picrate de N-méthyl-cytisine est particulièrement soluble. Puis, après dessiccation, le résidu est redissous dans l'alcool à 96° au bain-marie tiède. La solution placée 24 h au réfrigérateur abandonne de petits cristaux jaune vif qui sont recueillis et desséchés.

La chromatographie ou l'électrophorèse du picrate ainsi préparé montrent qu'il est constitué d'un seul alcaloïde (cytisine), son point de fusion instantané (bloc Maquenne) est de 290°, il est de 288° pour un témoin de picrate de cytisine pur ou pour le mélange des deux corps, son spectre infrarouge (dans le nujol) est rigoureusement superposable à celui du témoin.

Traité par un alcali en présence de chloroforme ce sel conduit à une base rose pâle, semi-cristalline, présentant les caractères des alcaloïdes,

ainsi qu'une réaction de Van der Moer positive : coloration rose par le chlorure ferrique, virant au bleu par addition d'eau oxygénée. Le spectre ultraviolet de cette base, établi sur une solution méthanolique au 1/50 000 est identique à celui d'un témoin de cytisine ($\lambda_1 = 235$ mμ, $\lambda_2 = 310$ mμ).

Tous ces caractères permettent d'affirmer que le sel obtenu à partir du *Genista pilosa* L. est un picrate de cytisine pur.

5. *Séparation de la* N-*méthyl-cytisine par chromatographie sur couche mince préparative.* — La faible quantité d'alcaloïdes bruts recueillie ne permettant pas d'envisager la séparation des autres bases par l'emploi de solvants ou de réactifs précipitants nous avons tenté leur isolement à l'aide de la chromatographie sur couche mince préparative.

La technique, mise au point par l'un de nous [8] conduit à une facile séparation de la cytisine et des autres alcaloïdes du même groupe.

Sur une plaque de verre de 20 × 20 cm est étalée une couche d'alumine G Merck de 0,5 mm d'épaisseur. Après activation à 100-105°, 2 ml d'une solution d'alcaloïdes totaux à 2 % dans le méthanol (40 mg au total) et des témoins de cytisine et N-méthyl-cytisine sont déposés à la micropipette et par petites fractions.

Après un développement de 50 mn avec le mélange acétate d'éthyle hexane-diéthyl amine : 77,5-17,5-5, une petite portion de la plaque est révélée au réactif de Dragendorff. Trois alcaloïdes sont ainsi mis en évidence : $R_f$ 0 : cytisine; $R_f$ 0,40 : N-méthyl-cytisine et $R_f$ 0,47.

La zone de la plaque située au niveau de la N-méthyl-cytisine est détachée avec une spatule et la poudre obtenue est épuisée avec du méthanol. Une partie de cette solution est diluée pour établir le spectre ultraviolet qui se montre rigoureusement superposable à celui d'un témoin de N-méthyl-cytisine traité dans les mêmes conditions ($\lambda_1 = 233$ m μ, $\lambda_2 = 307$ m μ). Une autre fraction est soumise à la chromatographie en phase gazeuse dans les conditions précisées ci-dessus. La mesure du temps de rétention (5,7 mn) permet de confirmer l'identification de ce deuxième alcaloïde des fruits du *Genista pilosa* L. à la N-méthyl-cytisine.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) G. Faugeras, *Contribution à l'étude des alcaloïdes et des flavonoïdes chez quelques Génistées indigènes à l'aide de l'électrophorèse* [*Thèse Doct. Pharm.* (*État*), Paris, 1956].

(2) G. Faugeras, R. R. Paris et M. H. Meyruey, *Ann. Pharm. fr.*, 20, 1962, p. 768.

(3) F. Jaminet, *Contribution à l'étude de l'analyse, du métabolisme et de la biogenèse des alcaloïdes et des amines pyrocatéchiques du Genêt à balai*, Maloine, Paris, 1963.

(4) H. A. Lloyd, H. M. Fales, P. F. Highet, W. J. A. Van den Heuvel et W. C. Wildam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3791.

(5) R. R. Paris et G. Faugeras, *Ann. Pharm. fr.*, 13, 1955, p. 359.

(6) R. R. Paris et G. Faugeras, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1728.

(7) Wilkens Instrument and Research Inc., U. S. A.

(8) R. R. Paris et M. Paris, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1597.

(*Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris,*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les protéases du chyle de* Pieris Brassicæ. *Purification.* Note (*) de M^lle^ **Marguerite Lecadet** et M. **Raymond Dedonder**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La présence de deux protéases dans la préparation enzymatique du chyle de *Pieris brassicæ* a pu être mise en évidence par chromatographie sur colonne de carboxyméthyl cellulose. Ces deux enzymes ont un poids moléculaire très voisin, de l'ordre de 32 000 et sont toutes deux actives dans une zone de pH alcaline.

Le chyle contenu dans l'intestin antérieur de *Pieris brassicæ* solubilise l'inclusion parasporale protéique de *B. thuringiensis*, toxique *per os* sur les larves de lépidoptères [(1), (2)], et nous avons précédemment montré la nature enzymatique de la solubilisation [(3), (4)]. Il s'agit d'une réaction d'hydrolyse complexe au cours de laquelle sont libérés plusieurs fragments protéiques et peptidiques de poids moléculaires différents qui portent le motif toxique.

En précipitant le chyle de *Pieris* par le méthanol 50 % (4), nous avons pu obtenir une préparation enzymatique active sur la protéine figurée de *B. thuringiensis* (appelée cristal dans la littérature). Cette même préparation hydrolyse les substrats protéiques, qu'ils soient dénaturés ou non. Au cours de la purification et de l'étude des propriétés de l'enzyme, nous avons considéré parallèlement les deux aspects de l'action enzymatique :

— Hydrolyse des substrats protéiques.

— Lyse des suspensions de cristaux de *B. thuringiensis*

et nous avons cherché à démontrer que cette dernière action est bien une protéolyse. Deux dosages correspondant à ces deux types d'activité ont été mis au point (4) :

— Un dosage de l'action protéolytique inspiré de la méthode de Kunitz (5) sur albumine bovine dénaturée, en tampon bicarbonate pH 9,5 M/20. Le substrat à la concentration de 0,5 % est incubé avec l'enzyme à différentes concentrations (de 5 à 20 μg/ml), pendant 40 mn à 37°, et l'on mesure la densité optique à 280 mμ dans les surnageants de précipitation à l'acide trichloracétique 5 %. L'unité enzymatique a été définie comme la quantité d'enzyme capable de donner une augmentation de la densité optique de 0,100, pour un trajet optique de 1 cm, dans les limites de 0,100 à 0,500.

— Un dosage de la lyse des cristaux. On suit, au photomètre de Meunier avec le filtre 600 mμ, la chute d'opacité d'une suspension de cristaux de *B. thuringiensis Berliner*, en présence de différentes concentrations d'enzyme (0,5 à 2 μg/ml), en tampon bicarbonate pH 9,5 M/20 à 30°. L'unité enzymatique de lyse a été définie comme la quantité d'enzyme provoquant une chute de la densité optique de 20 % en 40 mn.

La préparation enzymatique partiellement purifiée est stable de pH 8,0 à 11,0, pendant plusieurs heures, à la température du laboratoire; et la stabilité est fonction de la concentration en protéines. Nous observons une diminution de 30 % d'activité lorsque la teneur en protéines des solutions d'enzymes (maintenues pendant 4 h à 20°) est inférieure à 0,05 mg/ml.

Les préparations brutes ou partiellement purifiées sont inhibées par les ions métalliques et principalement par les cations divalents. $Cu^{++}$, $Zn^{++}$, $Hg^{++}$, à la concentration $10^{-3}$ M, inhibent totalement l'action

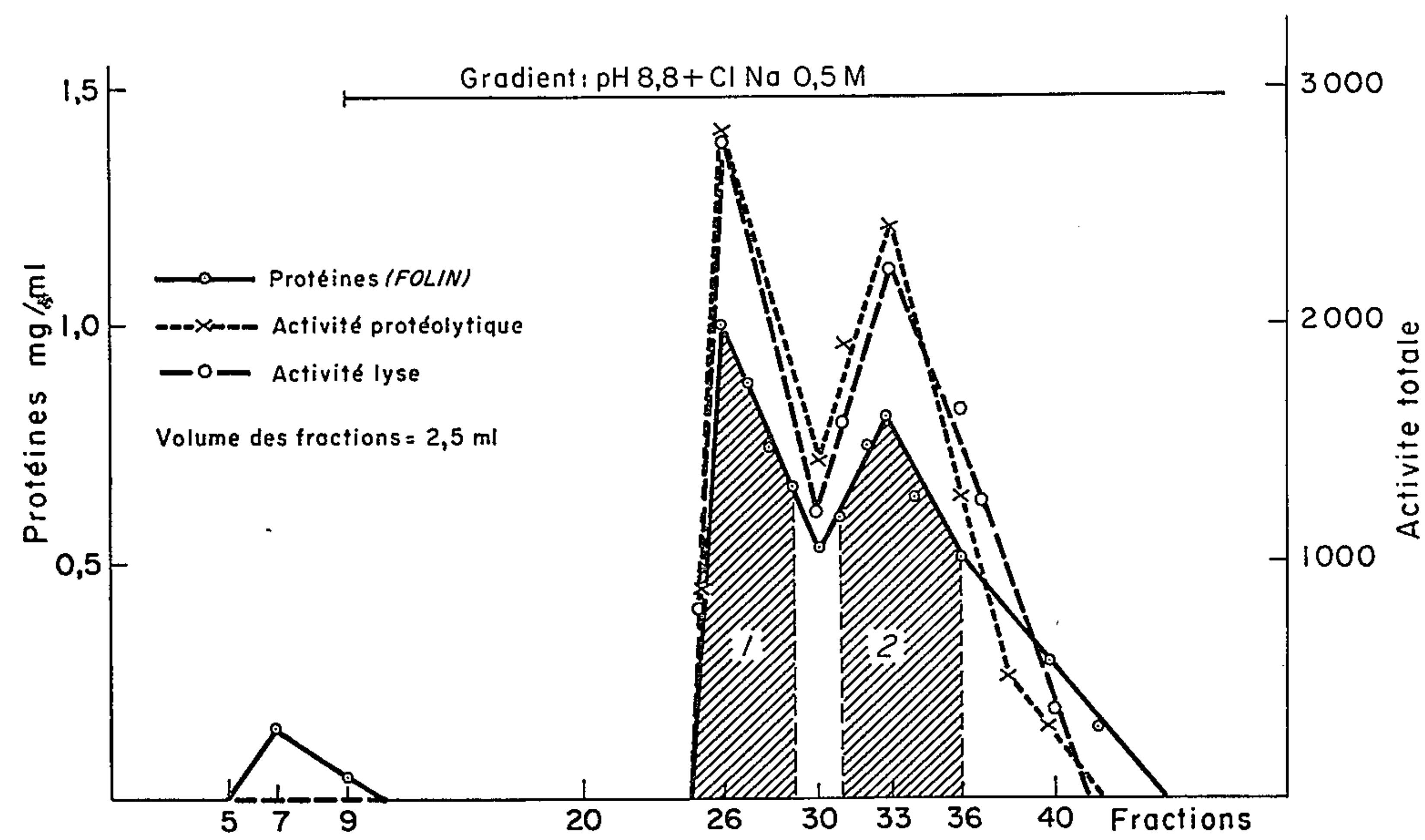



Fig. 1.

enzymatique lorsqu'ils sont mis en présence de la préparation pendant 1 h, à la température du laboratoire. Dans les mêmes conditions, l'inactivation par $Mg^{++}$, $Co^{++}$, $Ni^{++}$ est de l'ordre de 50 %. Le calcium présente une action inhibitrice de 30 %. Pour cette raison, nous effectuons les différentes étapes de la purification en présence d'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA).

*Purification.* — Le chyle de *Pieris* est recueilli par régurgitation provoquée [6] et précipité par le méthanol 50 % à pH 7,0. Par redissolution du précipité en tampon bicarbonate pH 9,5 M/10, suivie de dialyse contre ce même tampon en présence d'EDTA, nous obtenons une préparation active qui est chromatographiée sur Sephadex G-75 et éluée par le tampon pH 9,5 M/10. Les deux activités se trouvent localisées dans des fractions retenues par le Sephadex 75. Ces fractions actives de l'éluat sont concentrées et chromatographiées sur colonne de diéthyl-amino-éthyl (DEAE) Sephadex A-50, en tampon véronal pH 8,8 M/20, avec

gradient de Cl Na 0,5 M. Dans ces conditions, les fractions actives ne sont pas retenues par l'échangeur d'anions et sortent de la colonne, au début de l'élution, en un seul pic de protéines. Une substance inactive et des pigments sont fixés sur la résine et ne peuvent être élués qu'avec un gradient. Les résultats rassemblés dans le tableau I nous montrent que les deux activités enzymatiques considérées évoluent parallèlement au cours des différentes étapes de la purification et se trouvent toujours localisées dans les mêmes fractions. Les fractions actives, après chromatographie sur DEAE Sephadex sont concentrées, amenées à pH 8,0, et la préparation obtenue est soumise à une ultracentrifugation (à la vitesse de 59 780 t/mn). A ce stade de purification, nous obtenons un seul pic de sédimentation, mais ce pic est asymétrique, ce qui laisse prévoir la présence d'au moins deux constituants. La valeur moyenne de la constante de sédimentation de ces constituants est de 2,48 s.

Nous avons poursuivi la purification par chromatographie de la préparation précédente sur colonne de carboxyméthyl (CM) cellulose (résine échangeuse de cations), en tampon véronal pH 8,8 M/50 avec gradient linéaire de ClNa 0,5 M. Nous éliminons de cette manière une protéine inactive et nous observons une dissociation des fractions actives en deux pics incomplètement séparés qui présentent tous deux une activité protéolytique du même ordre de grandeur sur albumine bovine. Les parties distinctes de chaque pic (zone hachurée) (*fig.* 1) sont concentrées séparément et analysées en ultracentrifugation. Chacune de ces préparations donne un seul pic de sédimentation, pic symétrique, dont l'un est caractérisé par une constante égale à 2,48 s et l'autre à 2,47 s. Ces deux protéines ont un poids moléculaire presque identique, de l'ordre de 32 000; elles sont toutes deux actives sur Bovalbumine dénaturée et elles hydrolysent la toxine figurée de *B. thuringiensis* (tableau I). Cependant, l'action de chacune des protéases sur la lyse des cristaux est inférieure à celle observée avec la préparation qui contient les deux constituants avant leur séparation sur CM-cellulose (stade IV). L'ensemble de ce résultat démontre sans aucun doute possible que cette réaction de lyse est une protéolyse.

TABLEAU I.

| | Étapes de purification. | A. S. Protéolyse. | A. S. Lyse des cristaux. |
|---|---|---|---|
| | Chyle brut | 65 | 95 |
| Stade I....... | Précipité méthanol | 255 | 405 |
| Stade II...... | Sephadex 75 | 542 | 860 |
| Stade III..... | DEAE Sephadex A-50 | 860 | 1 400 |
| Stade IV...... | CM-cellulose pic 1 | 1 100 | 1 125 |
| | CM » pic 2 | 1 100 | 1 200 |

A. S. = Activité spécifique = nombre d'unités enzymatiques par milligramme de protéines.

*Propriétés des préparations partiellement purifiées (au stade* II). — Les dosages d'activité ont été effectués à pH 9,5, qui est celui du chyle. La figure 2 présente la variation de l'activité protéolytique en fonction du pH, en tampon borate, obtenue avec une préparation au stade II. Le pH optimal est voisin de 10,5. Nous avons étudié l'action du parachloromercuribenzoate (PMB), de la cystéine et du diisopropylfluorophosphate (DFP) à la concentration de $10^{-3}$ M, en laissant ces réactifs en présence d'une solution d'enzyme (stade II) dont la teneur en protéines

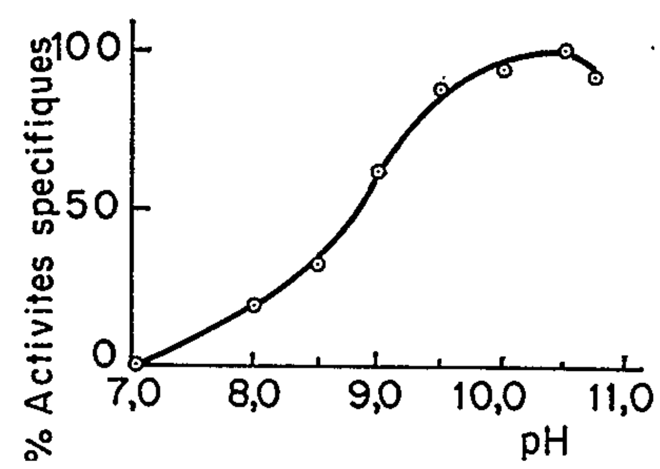



Fig. 2.

est de 0,016 mg/ml, pendant 1 h, à la température du laboratoire. Les activités résiduelles sont ensuite mesurées selon les techniques habituelles de dosages.

Dans ces conditions, nous n'avons pas observé d'activation par la cystéine et il n'y a aucune inhibition par le PMB, ce qui semble exclure la participation de groupements — SH libres dans l'action enzymatique. L'inhibition par le DFP est totale, même pour des concentrations en ce réactif, descendant jusqu'à $10^{-5}$ M.

Ces résultats, obtenus avec des préparations contenant les deux enzymes, indiquent que ces protéases, de poids moléculaire pratiquement identique, ont, de plus, un certain nombre de propriétés en commun. Leur pH optimal en milieu très alcalin les différencie des enzymes protéolytiques connues.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) T. A. Angus, *Can. J. Microb.*, 2, 1956, p. 111-121.
(2) D. Martouret, *C. R. XI*e *Congr. Int. Ent.*, Vienne, 1960, p. 849.
(3) M. Lecadet et D. Martouret, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2457.
(4) R. Dedonder et M. Lecadet, *C. R. Coll. Int. Path. Ins.*, Paris, octobre 1962, *Entomophaga* (sous presse).
(5) Kunitz, *J. Gen. Physiol.*, 30, 1947, p. 291.

(6) Ce travail a pu être réalisé grâce à l'aide du Laboratoire de Lutte Biologique de l'I. N. R. A. (La Minière) qui a collecté le chyle de *Pieris*.

(*Institut Pasteur, Laboratoire des Polyosides, Paris.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *A propos de quelques nouveaux types de colicines thermostables.* Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description de six nouvelles colicines thermostables. La thermorésistance fréquente des colicines s'oppose à l'habituelle thermo Labilité des autres entérobactériocines. De cette constatation, il ressort que tous les facteurs bactériocinogènes des *Hafnia, Salmonella* et *Cloaca* proviennent probablement du transfert à certaines de ces bactéries de facteurs colicinogènes qui ont subi une différenciation ultérieure.

Certaines colicines sont thermostables; nous entendons par là qu'elles résistent à un chauffage à 100°C pendant 5 mn et que, pour les inactiver, il est parfois nécessaire de les chauffer à 120°C. Les colicines thermostables actuellement individualisées comprennent la première colicine connue, la colicine V décrite par Gratia [(1), (2)], et les colicines K (3), A (4) et D (5). En nous appuyant sur leur spécificité d'action (3), nous avons pu reconnaître six nouveaux types de colicines thermostables : N, P, V 2, V 3, V 4 et V 5.

1° La colicine N, élaborée par cinq souches d'*E. coli* O 119 : B 14 (6) se différencie des autres colicines thermostables actuellement connues (colicines A, D, K et V) : *a.* par son action sur les mutants d'*E. coli* K 12 S qui résistent spécifiquement à ces colicines; *b.* par le fait que les mutants qu'elle sélectionne sont sensibles aux colicines A, D, K et V. Elle agit sur diverses cultures d'*E. coli*, de *Shigella* et de *Salmonella* (en particulier *S. canastel* et *S. sendai*) mais n'a aucune action sur les *Aerobacter* et les *Proteus*. Comme la propriété colicinogène (K), le pouvoir colicinogène de ces souches est inductible lorsqu'on expose les cultures à une dose convenable de rayons ultraviolets : l'augmentation du titre de l'antibiotique est de 3 à 5 fois selon les souches. Le facteur colicinogène (N) n'a pu, jusqu'à présent, être transféré par cultures mixtes à la souche K 12 S d'*E. coli*. En dehors de sa thermorésistance, la colicine N est retenue par les bougies Chamberland L 3; elle résiste aux protéases de *Proteus* OX 19, mais est sensible à la trypsine; elle n'est pas inactivée par le chloroforme.

2° La colicine P produite par la souche n° 153 d'*E. coli* O 55 : B 5 se différencie des autres colicines thermostables déjà individualisées (A, D, K, N et V) : *a.* par son action sur les mutants d'*E. coli* K 12 S qui résistent spécifiquement à ces colicines; *b.* par le fait que les mutants d'*E. coli* K 12 S qu'elle sélectionne sont sensibles aux autres colicines thermostables, sauf aux colicines D et N; en effet, tous les mutants qui résistent à la colicine P résistent aussi aux colicines D et N. Cette constatation nous a conduit à nous demander si la souche n° 153 ne produirait pas les colicines P + N ou P + D. L'étude comparée des spectres d'activité et des propriétés physicochimiques des colicines D, N et P

montre que la souche n° 153 ne produit qu'une colicine thermostable, la colicine P. La résistance constante aux colicines D et N des mutants de K 12 S sélectionnés par la colicine P rappelle celle qui concerne les colicines B, I et V. Peut être, comme dans ce dernier cas, la résistance à la colicine P est due à une mutation par délétion (7)? Nous abordons actuellement l'étude de ce problème.

Le spectre d'activité de la colicine P se limite à certaines souches d'*E. coli* (le sérotype O 111 : B 4 est particulièrement sensible), de *Citrobacter*, de *Shigella* et d'*Enterobacter* (*E. cloacae* et *E. aerogenes*). Comme les propriétés colicinogènes (N) et (K), la propriété colicinogène d'*E. coli* n° 153 est inductible par les rayons ultraviolets; l'augmentation du titre de l'antibiotique est de 10 fois environ. Le facteur colicinogène (P) n'a pu être transféré à *E. coli* K 12 S jusqu'à présent. La colicine P n'est pas inactivée par le chloroforme; elle est sensible aux enzymes protéolytiques (trypsine, $\alpha$-chymotrypsine) et aux protéases de *Proteus* OX 19.

3° Les colicines du groupe V. Au cours de nos recherches sur la propriété colicinogène des *E. coli* O 119 : B 14 (6), nous avons constaté l'existence de colicines qui possédaient le même récepteur bactérien que la colicine V de Gratia, mais se différenciaient de cette dernière par certaines de leurs propriétés biologiques et physiques. Nous avons repris cette étude et constaté tout d'abord, l'hétérogénéité des colicines du groupe V qui nous a été révélée par leur différence d'activité à l'égard de la souche B d'*E. coli* et par l'action de certaines d'entre elles sur des souches d'*E. coli* K 12 S productrices de certains types de colicine V telle que la souche K 94. La souche CA 7 d'*E. coli* banale (souche productrice d'une colicine V identique à celle de Gratia) et les souches nos 6 719 et 15 401 d'*E. coli* O 119 : B 14 sont actives sur la couche K 94, alors que les souches nos 15 400, 15 402, 16 167 d'*E. coli* O 119 : B 14 productrices de colicines du même groupe n'agissent pas sur cette souche. On parvient donc par cette expérience à répartir les colicines du groupe V en deux sous-groupes provisoires V 1 et V 2. Une différenciation ultérieure peut être obtenue par l'étude de l'action de ces cultures colicinogènes d'*E. coli* O 119 : B 14 sur diverses cultures d'*E. coli* du même sérotype; en effet, les spectres d'activité de ces colicines sont très variés, ce qui démontre l'existence de plusieurs types de colicine dans les sous-groupes V 1 et V 2 que nous avons signalés précédemment (peut-être cinq ou six types). Nous nous limiterons toutefois, pour le moment, dans notre choix de souches types de nouvelles colicines du groupe V à quatre souches qui présentent des spectres d'activité nettement différents; nous proposons donc de désigner ces nouveaux types de la manière suivante : V 2 (produit par la souche n° 6 719 qui n'agit sur aucune des souches d'*E coli* O 119 : B 14 que nous avons employées), V 3 (souche n° 15 401 qui n'agit que sur la souche n° 15 135 d'*E. coli* O 119 : B 14, V 4 (souche n° 16 167 qui agit

sur sept souches de ces *E. coli* : 15 755, 7 611, 15 135, 17 575, 21 203, 978 et 2 097), V 5 (souche n° 16 443 active sur cinq de ces *E. coli* : 2 097, 1 614, 17 907, 18 807, 16 176), la colicine V de Gratia étant, bien entendu, appelée V 1. Certaines de ces colicines se caractérisent enfin, semble-t-il, par rapport à la colicine de la souche CA 7, par une thermorésistance relativement plus faible.

La description de six nouveaux types de colicines nous fournit l'occasion de préciser l'état actuel de la classification de ces antibiotiques : on sait qu'en 1948 Fredericq a réparti les colicines de plusieurs centaines de souches en 17 types d'après la nature de leur récepteur de fixation situé à la surface de la bactérie (3). Pour établir la liste des colicines actuellement individualisées, il est nécessaire de procéder à la rectification de certains types de colicines de Fredericq qui ne sont plus reconnus par l'auteur lui-même (colicines F, J, S 1, S 2, S 3, S 4, S 5) et de tenir compte de cinq nouvelles qui ont été décrites récemment : B 2 (8), X (9), L (10), E 3 (11), E 4 (12); les divers types de colicines actuellement individualisées sont donc : A, B 1, B 2, C, D, E 1, E 2, E 3, E 4, G, H, I, K, L, M, N, O, P, X, V 1, V 2, V 3, V 4 et V 5, soit au total 24 types. Parmi ces 24 types, il existe donc actuellement 10 colicines thermostables; ce sont les types A, D, K, N, P, V 1, V 2, V 3, V 4 et V 5; cette proportion importante de colicines thermorésistantes est encore très élevée si l'on considère la fréquence de ces colicines dans la nature : en effet, les colicines du groupe V sont celles qui sont rencontrées le plus souvent parmi les *E. coli;* en outre, les colicines D et K sont également assez communes dans cette espèce; enfin, la colicine A est fréquente chez les *Citrobacter* (au total, on doit rencontrer en moyenne 35 % de colicines thermostables parmi les *E. coli* et un pourcentage plus élevé parmi les *Citrobacter*).

La thermostabilité relativement commune des colicines s'oppose à la sensibilité à la chaleur des bactériocines en général et des autres entérobactériocines en particulier; en effet, au cours de nos études très étendues sur les bactériocines des *Salmonella*, *Arizona*, *Klebsiella*, *Aerobacter*, *Cloaca*, *Serratia* et *Erwinia* (13), les bactériocines les plus résistantes à la chaleur que nous ayons rencontrées sont : 1° une bactériocine de *Salmonella schleissheim* (souche n° 31) et une pneumocine (K 23) qui résistent à 100°C; la première de ces bactériocines aurait le récepteur de la colicine V; 2° deux aérocines (2 309-58, 165-59), deux cloacines (A 1 400-60 et A 2 403-60) qui résistent à 80°C. Par conséquent, à l'exclusion de quelques rares bactériocines de *Salmonella* possédant le récepteur de la colicine K (3), et des deux souches précitées (*S. schleissheim* et *K. pneumoniæ*), nous n'avons pas rencontré, parmi plusieurs centaines de ces entérobactériocines, d'antibiotiques thermostables au sens que nous avons attribué à cet adjectif au début de cette Note. Ceci est sans doute lié au fait qu'à l'exception du facteur colicinogène (K), les facteurs qui gouvernent la

synthèse des colicines thermostables, ne sont pas transférables aux Entérobactériacées par culture mixte. Au contraire, les facteurs héréditaires correspondant aux colicines thermolabiles sont assez souvent transférables de cette manière; ce sont principalement les facteurs colicinogènes (B), (E), (I). Or, il se trouve que les bactériocines des *Hafnia*, *Salmonella*, peut-être de certaines *Arizona* et, d'après Papavassiliou ([14]), celles des *Cloaca*, possèdent justement des récepteurs communs avec les colicines B, E et I. Toutes ces constatations : parenté étroite de certaines entérobactériocines et de quelques colicines, existence habituelle parmi les entérobactériocines de particules possédant les récepteurs des *seules colicines dont les facteurs héréditaires sont transférables* ([15]), nous conduisent à avancer l'hypothèse suivante : les facteurs bactériocinogènes des *Hafnia*, *Salmonella*, *Cloaca*, proviennent probablement du transfert des facteurs colicinogènes (A), (B), (E), (I) ou (K), soit directement des bactéries colicinogènes aux bactéries des divers genres, soit secondairement de *Salmonella* antibiotique à *Salmonella* ou à *Cloaca* par exemple. A la suite d'une ou de plusieurs mutations, ces facteurs subissent une différenciation et forment ainsi des familles de bactériocines propres à ces divers genres.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) A. GRATIA, *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925, p. 1940.

([2]) A. GRATIA, *Ann. Inst Pasteur*, 48, 1932, p. 113.

([3]) P. FREDERICQ, *Ergebn. Mikrobiol. Immun. Exp. Ther.*, 37, 1963, p. 114.

([4]) G. T. BARRY, D. L. EVERHART et M. GRAHAM, *Nature* (Londres), 198, 1963, p. 211.

([5]) V. G. LIKHODED et D. G. KUDLAI, *J. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol.*, n° 5, 1963, p. 128.

([6]) S. KASATYIA et Y. HAMON, *Rev. Hyg. Med. Soc.*, 1964 (sous presse).

([7]) J. P. GRATIA, *Nature* (Londres), 196, 1962, p. 1337.

([8]) C. COCITO et J. VANDERMEULEN-COCITO, *Giorn. Microbiol.*, 6, 1958, p. 146.

([9]) J. PAPAVASSILIOU, *Nature* (Londres), 190, 1961, p. 110.

([10]) P. HAUDUROY et J. PAPAVASSILIOU, *Nature* (Londres), 195, 1962, p. 730.

([11]) H. ENDO, T. KAMIYA et M. ISHIZAWA, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 11, 1963, p. 477.

([12]) Y. HAMON et Y. PÉRON, *Ann. Inst. Pasteur*, 1964 (sous presse).

([13]) Y. HAMON et Y. PÉRON, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 309.

([14]) J. PAPAVASSILIOU, *Arch. Inst. Pasteur Tunis*, 37, 1960, p. 103.

([15]) Certains facteurs colicinogènes qui ne sont pas transférables lorsqu'ils sont portés seuls par la bactérie, le deviennent lorsqu'ils se trouvent associés au facteur colicinogène (I) [([6]), ([16])]. Il est probable que les rares cultures de ces Entérobactériacées qui produisent des bactériocines non transférables isolément (bactériocines ayant le récepteur de la colicine A chez les *S. typhi murium* ou V chez *S. schleissheim*) aient pu acquérir les facteurs colicinogènes correspondants par l'action conjuguée du facteur (col I) ou d'un autre facteur.

([16]) H. OZEKI, B. A. D. STOCKER et S. M. SMITH, *J. gen. Microbiol.*, 28, 1962, p. 671.

(*Institut Pasteur de Paris, Service des Bactériophages.*)

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Le promoteur, élément génétique nécessaire à l'expression d'un opéron* (1). Note (*) de M. **François Jacob**, Mme **Agnès Ullman** et M. **Jacques Monod**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'opéron Lactose d'*Escherichia coli* comprend trois éléments génétiques distincts, successivement : l'opérateur, déterminant le site d'action du répresseur; le promoteur, nécessaire à l'expression des gènes de structure, et la séquence des gènes de structure.

Les observations génétiques et biochimiques qui caractérisent un opéron le définissent comme unité d'expression du matériel génétique, unité pouvant comporter plusieurs cistrons et dont l'activité est gouvernée par un opérateur, identifié par des mutations du type constitutif dominant $o^c$ [(2), (3)]. Dans les cas connus, et notamment celui de l'opéron *Lac* d'*Escherichia coli*, l'opérateur est localisé à une extrémité de l'opéron qu'il gouverne. Vers cette extrémité ont été localisées également plusieurs mutations ($o^o$) ayant la propriété d'abolir l'expression de tous les gènes de l'opéron. Comme ces mutations appartiennent au gène de structure ($z$) de la β-galactosidase (3), on devait se demander si les mutations $o^c$ (définissant l'opérateur) n'appartenaient pas, elles aussi, à ce cistron. L'opérateur aurait ainsi été confondu avec un petit segment initial du premier cistron structural de l'opéron. L'extrême proximité des mutations $o^c$ et $o^o$ (dont l'ordre relatif n'avait pu être établi) encourageait cette hypothèse, tandis que les propriétés caractéristiques des mutants $o^o$ suggéraient que ce même segment pouvait constituer le point de départ unique et nécessaire de la transcription du messager. Divers résultats récents conduisent à réviser en partie cette hypothèse qui attribuait à un même segment génétique trois propriétés distinctes : reconnaître le répresseur, promouvoir la transcription, coder un fragment de la chaîne polypeptidique de l'enzyme.

Tout d'abord, d'autres mutations, localisées en divers points du gène $z$ assez éloignés de l'extrémité opérateur, entraînent non seulement l'inactivation de la β-galactosidase mais un abaissement considérable (50 à 95 %) de la production des deux autres protéines de l'opéron (β-galactoside perméase et transacétylase) (3). Ces mutants, dits « polaires », possèdent donc des propriétés très proches des mutants $o^o$, sans faire partie du segment initial. Récemment, Beckwith (4) a découvert que les mutants $o^o$ sont, pour la plupart, restaurés partiellement par certains suppresseurs, localisés hors de l'opéron *Lac* et qui, selon toute vraisemblance, agissent au niveau, non de la transcription, mais de la traduction du messager. Ce même auteur a, d'autre part, isolé une souche portant une délétion couvrant les mutants $o^o$. Or ces bactéries, si elles ne produisent pas de

β-galactosidase, sont normalement inductibles pour la perméase et la galactoside-transacétylase ([5]). Le segment détruit par la délétion et les mutants qui lui appartiennent ne correspondent donc ni à l'opérateur ni à une séquence initiatrice de la transcription.

Ces données nous ont conduits à réexaminer les propriétés des mutants $o^c$. Pour isoler de tels mutants, nous avons utilisé une souche diploïde homogénote pour le gène $i^+$. Les mutants constitutifs récessifs $i^-$ ne sont exprimés qu'après recombinaison éliminant l'allèle $i^+$, tandis que les mutants dominants $o^c$ sont exprimés directement. En outre, le chromosome de cette souche porte une large délétion couvrant tout l'opéron *Lac* sauf le segment $i^+o^+$ et le début du gène *z*. La production constitutive recherchée ne peut donc s'exprimer que par mutation $o^c$ survenant sur le *F-Lac*$^+$ ($i^+o^+z^+y^+$) hébergé par cette souche. 362 mutants constitutifs $z^+y^+$ indépendants ont été isolés et leurs caractères ($o^c$ ou $i^-$) déterminés par transfert du *F-Lac* sur des souches appropriées. Nous avons obtenu 92 % de mutants $o^c$ parmi 119 mutants constitutifs spontanés, 70 % parmi 96 mutants obtenus par traitement aux rayons X, 22 % parmi 89 mutants obtenus par traitement à l'éthyl-méthane-sulfonate et 0 % parmi 21 et 33 mutants obtenus par traitement aux rayons ultraviolets ou à la 2-aminopurine (2-AP) respectivement. Les mutants $o^c$ ont les propriétés suivantes :

1° ces mutations sont toutes localisées dans le segment *Lac*, aucune n'est due à un suppresseur externe;

2° la production *constitutive* de β-galactosidase varie, suivant les mutants, de 2 à 100 % de celle de la souche sauvage induite, mais la production induite atteint toujours 100 %;

3° la cinétique d'inactivation déterminée à plusieurs pH, en présence ou en absence de magnésium ou de substrat, n'a pas révélé de différences significatives entre l'enzyme produite par plusieurs mutants $o^c$ ou par le type sauvage;

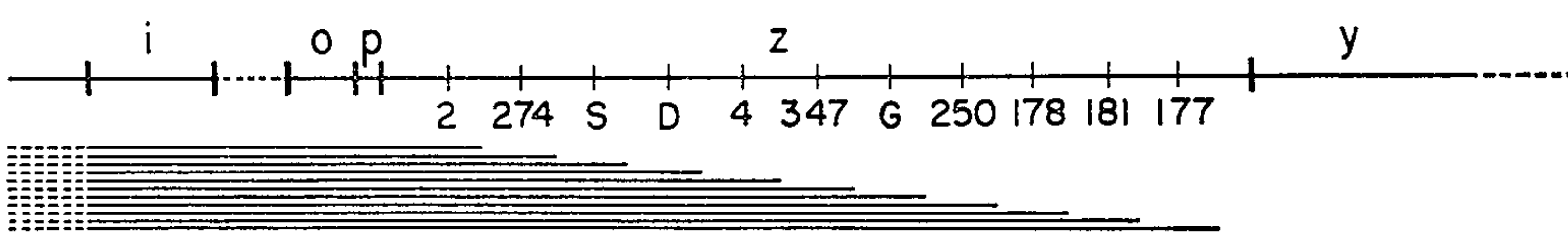
4° chez environ 20 % des mutants $o^c$, la mutation affecte également le gène *i* ($i^+ \rightarrow i^-$) situé très près de *o* du côté opposé à *z*.

Ce dernier caractère, le fait que les ultraviolets et la 2-AP ne semblent pas induire de mutations $o^c$, et le fait qu'aucune réversion $o^c \rightarrow o^+$ n'a encore été observée, suggèrent que les mutations $o^c$ sont le résultat de délétions de la région *o*, pouvant ou non englober la région *i*. S'il se confirme que, chez les mutants $o^c$, la β-galactosidase formée est identique à celle du type sauvage, il faut admettre que la région *o* est distincte du premier gène de structure *z*.

Comme l'opéron *Lac* semble être transcrit d'une pièce en messager, il doit exister sur le DNA une « ponctuation » déterminant le point de départ de la transcription de l'opéron en messager par la RNA-polymérase. La délétion de Beckwith montre que la destruction d'un segment

initial de $z$ ne modifie ni la promotion de l'expression, ni la régulation de l'opéron. Les mutations $o^c$ décrites plus haut montrent que la destruction de la région $o$ abolit la régulation mais respecte l'expression de l'opéron. L'expression de l'opéron doit donc débuter au niveau d'un segment extérieur à l'opérateur mais adjacent à lui. La délétion de ce segment devrait entraîner l'inactivation de l'opéron, à moins que celui-ci ne soit, du fait de la délétion, raccordé à un autre initiateur appartenant à un autre opéron [*cf.* (6)].

Pour isoler de telles délétions nous avons utilisé les propriétés des mutants $i^s$ (7). Chez ces mutants, le répresseur est toujours actif sur l'opérateur et empêche l'expression de l'opéron, tout en étant insensible aux β-galactosides inducteurs qui ne peuvent plus lever la répression. Les mutants $i^s o^+ z^+ y^+$ sont donc des $Lac^-$ dominants. De tels mutants peuvent




Représentation de la région *Lac*.

Les nombres sur la première ligne correspondent à des mutations ponctuelles du gène $z$. Les traits en dessous représentent les régions absentes chez une série de 11 délétions obtenues à partir du mutant $i_s$/F $i_s$.

recouvrer la capacité de croître sur lactose par une mutation additionnelle, soit $i^-$, soit $o^c$. Chez un diploïde homogénote $i^s/F\ i^s$, l'expression de l'opéron *Lac* ne peut provenir que d'une mutation secondaire $o^c$. Nous avons donc utilisé deux souches $i^s o^+ z^+ y^+/F\ i^s o^+ z^+ y^+$ que nous avons étalées sur milieu synthétique contenant du mélibiose comme source de carbone. On peut ainsi sélectionner les clones qui ont recouvré l'activité galactoside-perméase, indépendamment de la β-galactosidase (4). 3 080 mutants capables de croître sur mélibiose ont été isolés. 3 013 étaient du type $o^c z^+ y^+$ et chez 22 clones examinés, le gène $i^s$ était respecté dans 17 cas et altéré dans 5. Comme dans la sélection précédente, les mutations $o^c$ sont vraisemblablement dues à des délétions qui, dans 20 % des cas environ, englobent à la fois $o$ et $i$.

Les 67 autres mutants (2 %) sont du type $o^c z^- y^+$. Aucun de ces mutants ne peut réverser vers la forme $Lac^+$. Par croisements avec une série de mutants $z^-$ connus, on peut montrer que, dans tous les cas, ces mutations sont dues à des délétions qui couvrent l'extrémité de $z$ et s'étendent plus ou moins loin dans le gène $z$; 16 types différents ont déjà été obtenus selon l'extension de la délétion (*fig.* 1). Fait remarquable, *dans les* 67 *cas, l'activité i a disparu, ce qui indique que la délétion s'étend toujours plus loin que i.* Sur 10 mutants étudiés, la production constitutive de galactoside-

transacétylase est de 10 % de celle du type sauvage induit dans neuf cas et de 40 % dans un cas. Dans tous les cas, la production d'enzyme est la même en présence ou en absence d'inducteur.

Ces résultats montrent que lorsqu'une délétion intéresse à la fois l'opérateur et l'extrémité du gène *z*, l'expression de l'opéron n'est possible que si la délétion s'étend au-delà de *i*. La classe des délétions couvrant le début de *z* et l'opérateur, mais non *i*, doit donc abolir entièrement l'expression de l'opéron. Ceci implique l'existence, entre *o* et *z*, d'un élément initiateur indispensable ou *promoteur, p*.

Il n'est pas encore possible de déterminer si le promoteur correspond au point où la polymérase commence la transcription des gènes de structure en messager ou à celui où les ribosomes commencent la lecture du messager en chaîne peptidique. Dans le premier cas, l'opérateur n'étant pas transcrit, la répression ne pourrait s'exercer qu'au niveau du DNA. Dans le second, la répression pourrait s'exercer soit sur le DNA, si l'opérateur n'est pas transcrit, soit sur le messager, si l'opérateur est transcrit quoique non lu. Cette dernière hypothèse soulève de nombreuses difficultés.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation », du « Jane Coffin Childs Memorial Fund », du « National Institute of Health », du Commissariat à l'Énergie Atomique et de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

(2) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.
(3) F. Jacob et J. Monod, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 193.
(4) J. R. Beckwith, *Conf. Génétique*, Gatersleben, 1964 (sous presse).
(5) J. R. Beckwith, *J. Mol. Biol.*, 1964 (sous presse).
(6) B. N. Ames, P. E. Hartman et F. Jacob, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 23.
(7) C. Willson, D. Perrin, M. Cohn, F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 1964 (sous presse).

(*Services de Génétique microbienne et de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Isolement du virus de la leucémie murine de Rauscher dans un gradient de densité de chlorure de césium.* Note (*) de Mme **Photini Chenaille**, MM. **Jean-Paul Lévy**, **Michel Boiron** et **Jean Bernard**, présentée par M. Léon Binet.

Le virus de la leucémie murine de Rauscher peut être purifié dans un gradient de densité de chlorure de césium, à partir d'un extrait brut préparé par centrifugations différentielles du sang des souris leucémiques. La densité du virus obtenu est de 1,18. Ses propriétés biologiques sont respectées.

Le virus de la leucémie murine de Rauscher a été isolé en 1961, ses propriétés biologiques ([1]) et morphologiques ([2]) sont très voisines de celles des divers virus leucémogènes murins connus. Nous avons entrepris une étude physicochimique de ce virus, qui nécessite sa purification préalable. Celle-ci n'a été réalisée jusqu'ici que de façon relativement grossière par la méthode de Moloney. La centrifugation du virus en gradient de chlorure de césium permet d'améliorer les résultats.

*Matériel et méthodes.* — Le virus ([3]) est extrait par la technique de Moloney ([4]) du sang de souris Balb/c inoculées à un mois d'âge par voie intrapéritonéale avec 0,1 ml d'une suspension de virus de Rauscher titrant $10^4$ à $10^5$ $DL_{50}$ et sacrifiées 4 à 5 semaines plus tard. La présence du virus dans l'extrait brut ainsi obtenu est vérifiée par l'inoculation à des souris Balb/c de moins de 4 jours et par le contrôle au microscope électronique après coloration négative par l'acide phosphotungstique.

Cet extrait brut est soumis à une centrifugation à l'équilibre en gradient de densité de CsCl préformé selon une technique dérivée de celle de Polson ([5]).

A partir de CsCl préalablement purifié, en solution dans un tampon citrate de sodium, pH 6,8, on préforme un gradient d'une hauteur de 4 cm dont les densités aux extrêmes sont 1,38 et 1,12.

Le virus est, soit interposé à son point d'isodensité, soit superposé au-dessus du gradient de CsCl. La préparation est placée dans un rotor SW 39 et centrifugée dans une ultracentrifugeuse Spinco L à 30 000 t/mn pendant 14 h. On peut réduire le temps de centrifugation à 6 h en prenant la précaution de laisser le gradient diffuser suffisamment avant la centrifugation.

15 à 20 fractions sont collectées en perçant un trou au fond du tube.

Sur chaque fraction, on étudie :

— l'infectiosité, par inoculation à des souriceaux nouveau-nés Balb/c;

— l'indice de réfraction, à partir duquel on calcule la densité;

— l'absorption en lumière ultraviolette à 260 et 277 mμ, par lecture directe sans dilution des fractions, après adaptation du spectrophotomètre Beckman DU à de très petits volumes ([6]);

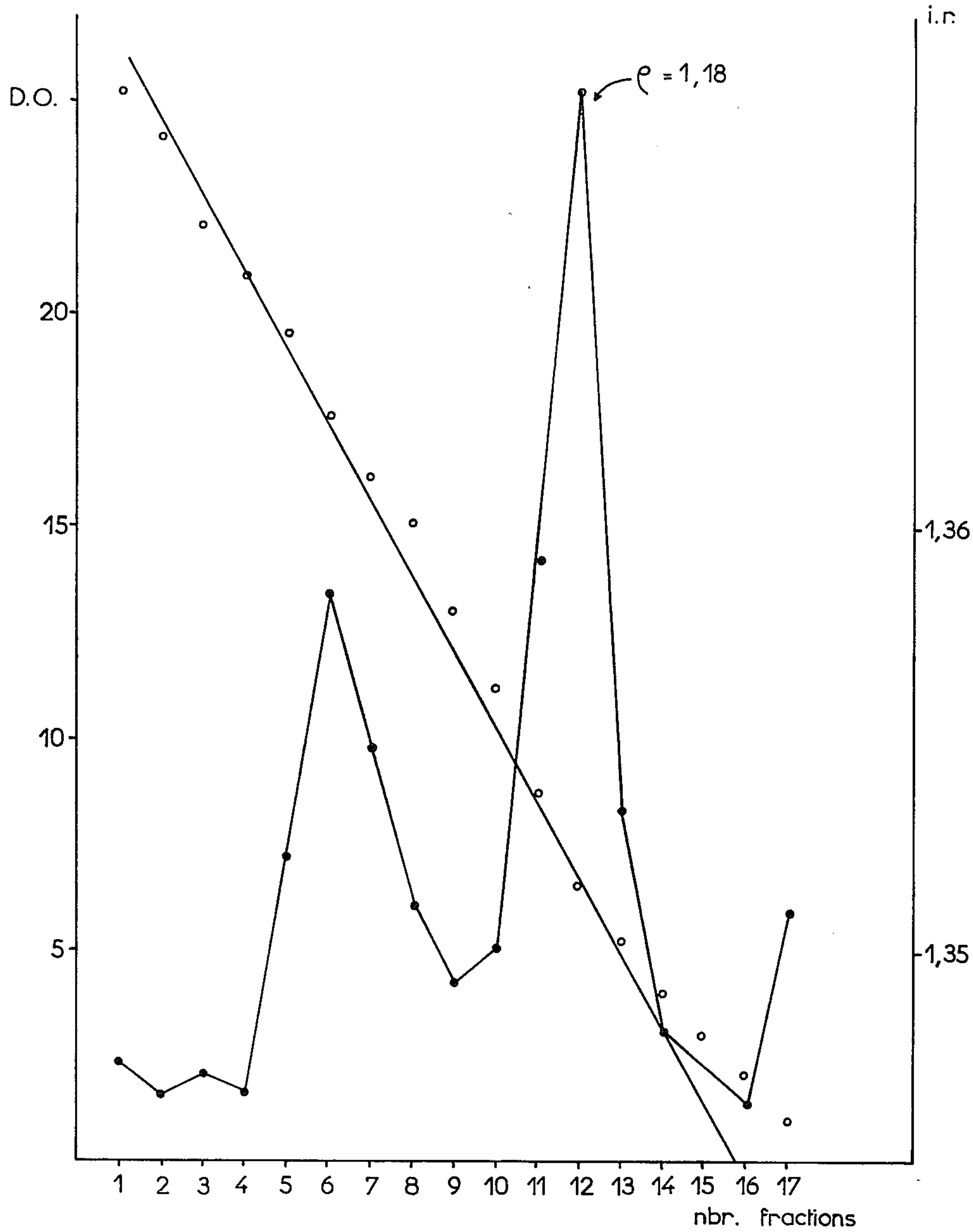



Fig. 1. — Courbe d'absorption en ultraviolet des différentes fractions obtenues par centrifugation d'un extrait brut de virus de Rauscher dans un gradient de chlorure de césium. Centrifugation à 30 000 t/mn durant 14 h à 4°C.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 2. — Aspect des particules virales obtenues au niveau de la couche 1,18 du gradient de densité. (G × 32 000 environ.)

Fig. 3. — Même couche à plus fort grossissement. Particules complètes typiques. On note cependant la présence de quelques particules altérées. (G × 160 000 environ.)

Fig. 4. — Aspect au microscope électronique de la couche de densité 1,30. On distingue des particules de 60 à 70 mμ environ entourées de très nombreuses particules contaminantes de plus faibles dimensions (20 à 30 mμ). (G × 60 000 environ.)

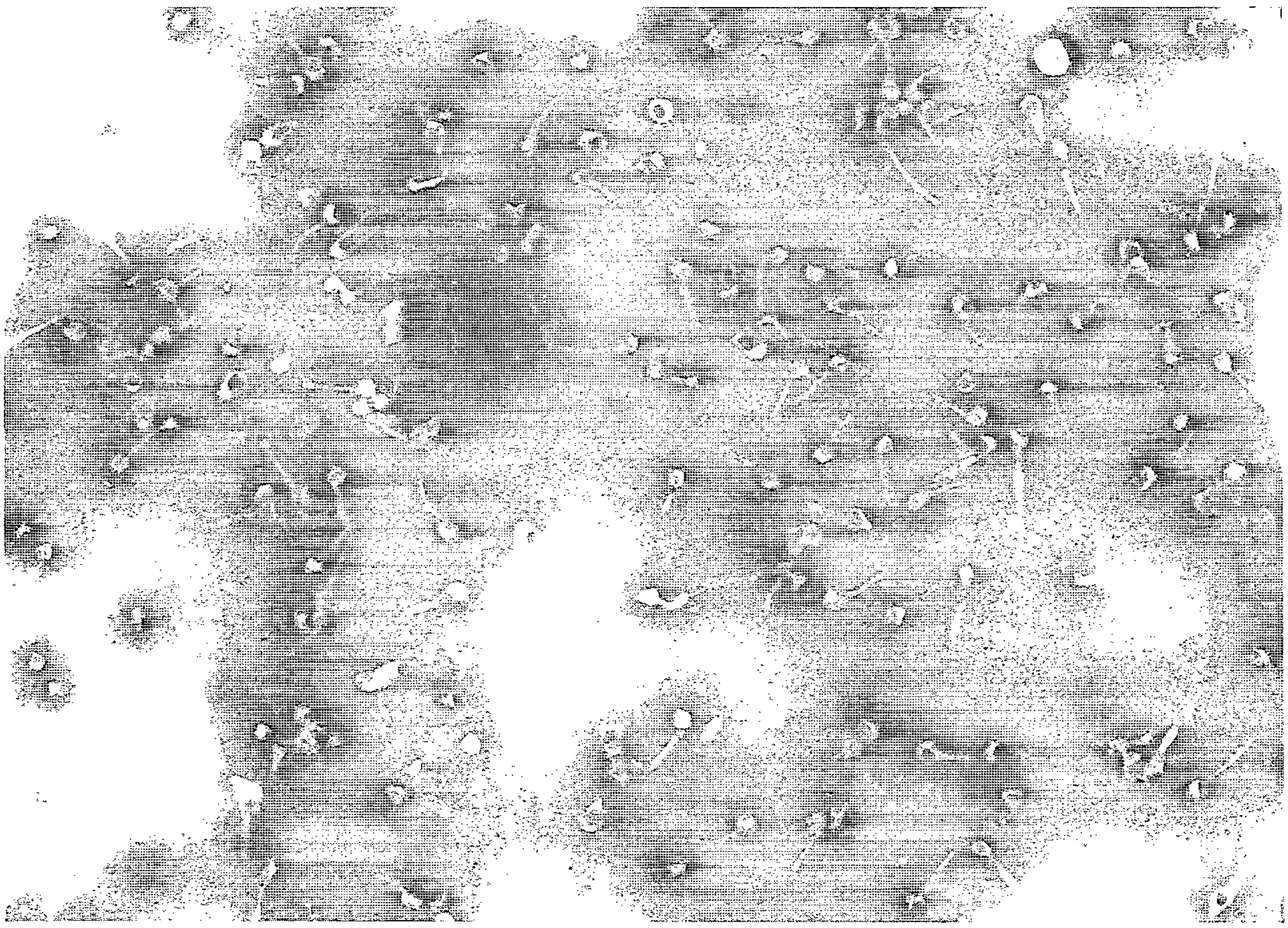


Fig. 3.

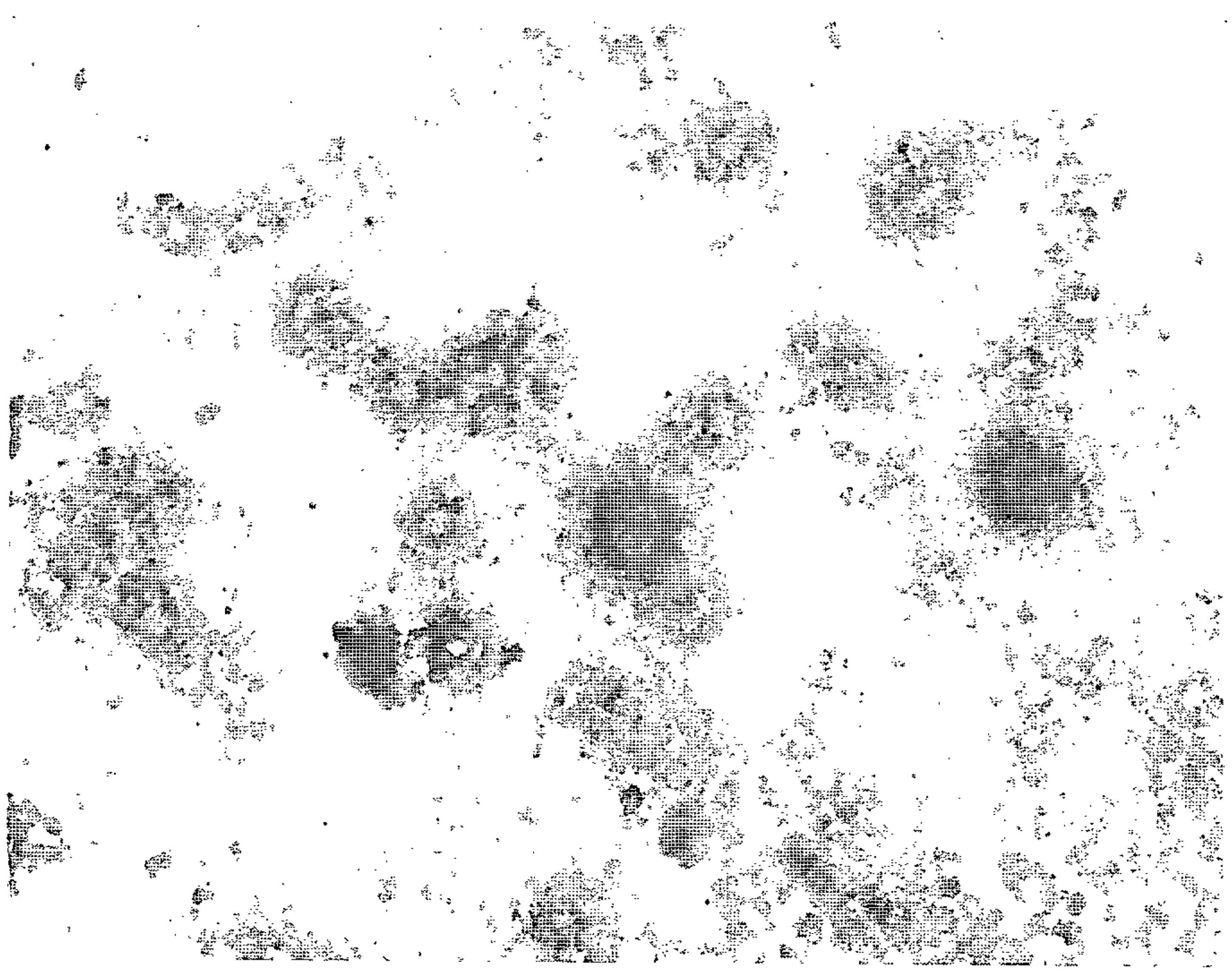


Fig. 4.

PLANCHE II

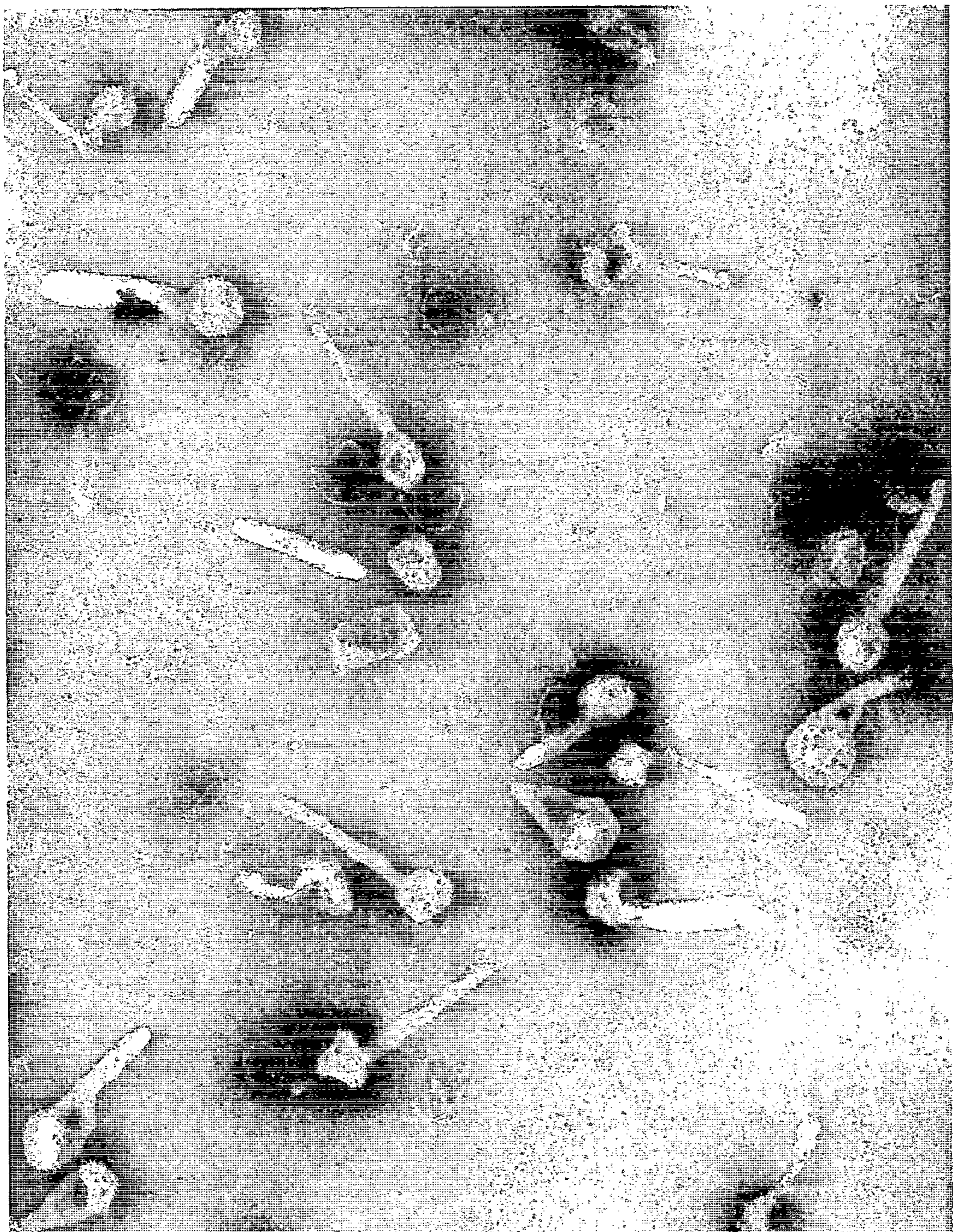


Fig. 3.

— la morphologie en microscopie électronique après dialyse de quelques minutes d'après le schéma de Hjelm (7) contre un tampon citrate de sodium. Les échantillons obtenus sont contrastés par l'acide phosphotungstique, déposés sur une membrane de Formvar et examinés dans un microscope électronique Siemens Elmiskoop II.

*Résultats.* — Le matériel centrifugé se concentre en deux bandes dans le gradient (*fig.* 1). La plus importante est située dans une zone de densité de 1,18. L'examen au microscope électronique (*fig.* 2 et 3) montre qu'elle est constituée en majorité de particules ayant les caractères morphologiques du virus de Rauscher et possédant, en particulier, l'aspect caudé caractéristique [(2), (8)].

La deuxième bande se place à une densité de 1,30. Elle est faite de particules arrondies, irrégulières, sans queue, uniformément contrastées, de 50 à 70 mμ de diamètre. Il semble s'agir de particules très altérées, peut-être de nucléoïdes nus. On trouve, en outre, de nombreuses particules de 15 à 25 mμ qui représentent, soit des débris viraux, soit plutôt des contaminants cellulaires (*fig.* 4).

Les premiers résultats d'inoculation à la souris de ces deux fractions montrent la conservation de l'infectiosité sur le pic du virus complet. Certains résultats semblent indiquer l'existence d'une infectiosité réduite au niveau du pic 1,30. Des essais complémentaires sont en cours pour apprécier quantitativement l'infectiosité de ces deux fractions par rapport à celle de l'extrait brut.

L'examen de l'absorption aux ultraviolets des deux bandes indique que la bande virale à 1,18 donne un spectre de 230 à 250 mμ de type nucléoprotéique, avec une absorption maximale à 260 mμ. La deuxième bande à 1,30 a une absorption plus nette vers 277 mμ, ceci pouvant s'expliquer par la présence de contaminants cellulaires de type protéique. Cette dernière hypothèse est appuyée par les résultats de la sédimentation des pics sur ultracentrifugeuse analytique Spinco E.

Nous devons signaler la variabilité des spectres du virus après gradient selon qu'ils sont faits avant ou après dialyse, et surtout lorsqu'on les examine à différents temps entre 0 et 48 h de séjour du virus à 4°C.

La comparaison au microscope électronique de l'extrait brut et de la bande 1,18 du gradient montre que les particules virales apparaissent pratiquement dépourvues de contaminants cellulaires après gradient. Ceux-ci sont peu nombreux mais constants dans l'extrait brut. Des expériences sont actuellement en cours avec contaminants radioactifs pour vérifier ce fait. De plus, la richesse en virions de la bande de gradient 1,18 parait plus élevée que celle de l'extrait brut.

Il semblerait donc que la centrifugation en gradient de densité de CsCl aboutisse à une purification satisfaisante du virus de Rauscher, sans

altérations notables de la morphologie et des propriétés biologiques des virions. Cette étape pourrait donc ouvrir la voie à l'étude physicochimique du virus.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) F. J. Rauscher, *J. Nat. Cancer Inst.*, 29, 1962, p. 515-543.
(2) R. F. Zeigel et F. J. Rauscher, *J. Nat. Cancer Inst.*, 30, 1963, p. 207-219.
(3) Le Docteur F. J. Rauscher, National Cancer Institute, Bethesda, U. S. A., nous a fourni les souris Balb/c leucémiques à partir desquelles l'entretien du virus a été réalisé dans notre laboratoire.
(4) J. B. Moloney, *Fed. proc.*, 21, 1962, p. 19-30.
(5) A. Polson et J. Levitt, *Biochem. Biophys. Acta*, 75, 1963, p. 88-95.
(6) O. Lowry et O. Bessey, *J. Biol. Chem.*, 163, 1946, p. 633-639.
(7) K. K. Hjelm, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 32, 1962, p. 409-423.
(8) J. P. Lévy, M. Boiron, F. Haguenau et D. Mayade (sous presse).

(*Laboratoire d'Hématologie expérimentale,*
*Institut de Recherches sur les Leucémies,*
*Hôpital Saint-Louis, Paris*, 10e.)

HÉMATOLOGIE. — *Action des rayons X sur les transferts du potassium des « ghosts » de globules rouges humains.* Note (*) de M. **Jean Philippot**, présentée par M. Léon Binet.

L'utilisation des « ghosts » de globules rouges humains qui présentent à la fois une architecture simplifiée de l'hématie et des phénomènes de transferts actifs, permet la mise en évidence d'une action certaine des rayons X sur le transfert actif du $K^+$.

Nous avons précédemment montré ([1]) que l'irradiation continue d'une suspension de globules rouges humains par les rayons X se manifestait essentiellement par une sortie accélérée (passive) du $K^+$ intraglobulaire. Nous avons repris cette expérimentation sur des « ghosts ».

Nous employons le terme de « ghost », après de nombreux chercheurs pour désigner ce qu'on obtient après hémolyse des globules rouges par des solutions fortement hypotoniques. Ces « fantômes d'hématies » sont dits « inversés » lorsqu'ils sont replongés dans une solution isotonique à leur plasma d'origine. L'intérêt des « ghosts » dans cette étude est de procurer une sorte de membrane globulaire isolée, c'est-à-dire un globule débarrassé de la majeure partie de son milieu intracellulaire (ils sont constitués de 90 à 95 % d'eau, en poids, après 15 mn de centrifugation à 20 000 t/mn). Ces « ghosts [Teorrel ([2]), Hoffman ([3])] possèdent comme les globules rouges eux-mêmes la propriété de transporter activement le $K^+$ et le $Na^+$ [Hoffman ([4]), Straub ([5])]. De ce fait, les « ghosts » ressemblent par bien de leurs propriétés physiques et métaboliques aux globules ayant subi une irradiation prolongée par les rayons X.

Comme pour les globules rouges, on réalise une expérience de « survie » avec des « ghosts inversés » et l'on suit, en fonction du temps, la teneur en potassium du milieu extracellulaire, *simultanément* sur un échantillon témoin et sur un échantillon soumis aux rayons X, tous deux à 37°C. Les techniques d'irradiation (60 r/mn) d'incubation et de dosage sont également les mêmes.

On prépare les « ghosts » suivant la technique utilisée et mise au point par Hoffman ([4]). Des globules rouges humains provenant d'un sang fraîchement recueilli sur héparine, sont hémolysés par 10 fois leur volume d'eau. Les « ghosts » ainsi obtenus sont lavés 4 fois par une solution hypotonique ($\Delta = 0{,}07$) tamponnée au « Tris » (trihydroxyméthylaminométhane) et plongés dans une solution isotonique au plasma de départ, contenant de l'isosine (5 mM). L'hématocrite était toujours très voisin de 10 %.

Les résultats d'une expérience type sont présentés sur la figure 1. On vérifie, d'une part que la concentration extracellulaire en $K^+$ de l'échantillon témoin diminue légèrement durant les premières heures d'incubation (courbe I) comme nous avons pu le constater sur les globules eux-mêmes ([5]),

et d'autre part que cette même concentration de l'échantillon irradié augmente en fonction du temps de façon non négligeable (courbe II).

Le décalage entre ces deux courbes met donc en évidence, chez les « ghosts », une intervention des rayons X qui ne peut plus concerner uniquement les propriétés mécaniques de la membrane puisque celle-ci est supposée non absolument hermétique sur le milieu intracellulaire, par suite de l'hémolyse subie par le globule.

Pour caractériser l'effet produit on réalise deux expériences couplées pour mesurer simultanément les transferts nets et passifs, avec ou sans

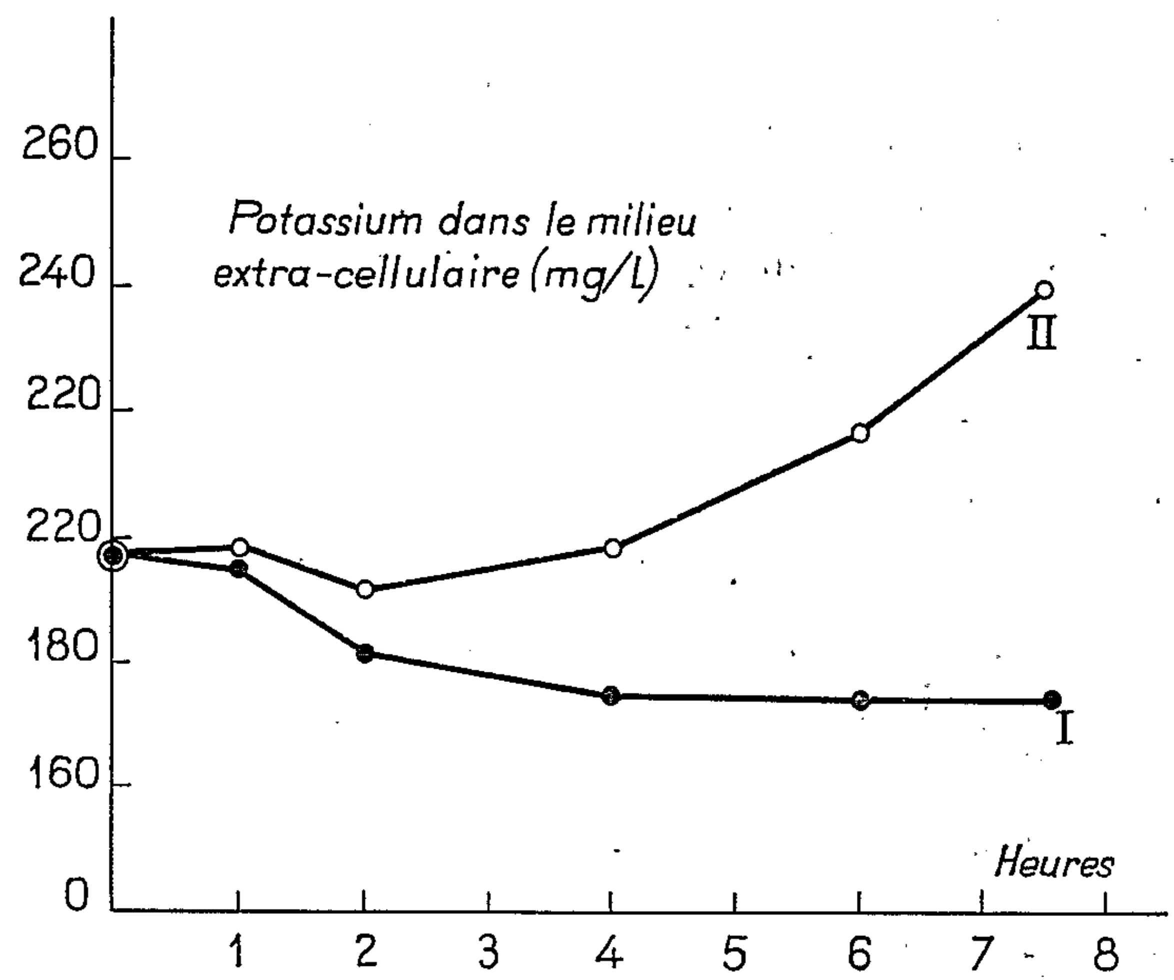



Fig. 1. — Action des rayons X sur le mouvement « net » du potassium de « ghosts » de globules rouges humains.
Courbe I : Suspension de ghosts témoins, non irradiée.
» II : Suspension irradiée.

irradiation continue. Nous savons, en effet, que les « ghosts » sont le siège de phénomènes de transferts actifs que nous pouvons évaluer indirectement en mesurant simultanément, comme pour les globules rouges ([5]), les mouvements nets et passifs d'un ion donné (ici le $K^+$). En réalisant une expérience identique, mais sous irradiation continue, on est à même d'en déduire l'action des rayons X sur les transferts nets, passifs et donc sur les transferts actifs.

La figure 2 présente les résultats obtenus dans une série de ces expériences couplées.

Il apparaît un décalage plus important entre les courbes I et II, représentant les variations du $K^+$ extracellulaire avec ou sans irradiation mais en absence d'inhibiteur, qu'entre les courbes III et IV où il y a un inhibiteur des mécanismes des transports actifs.

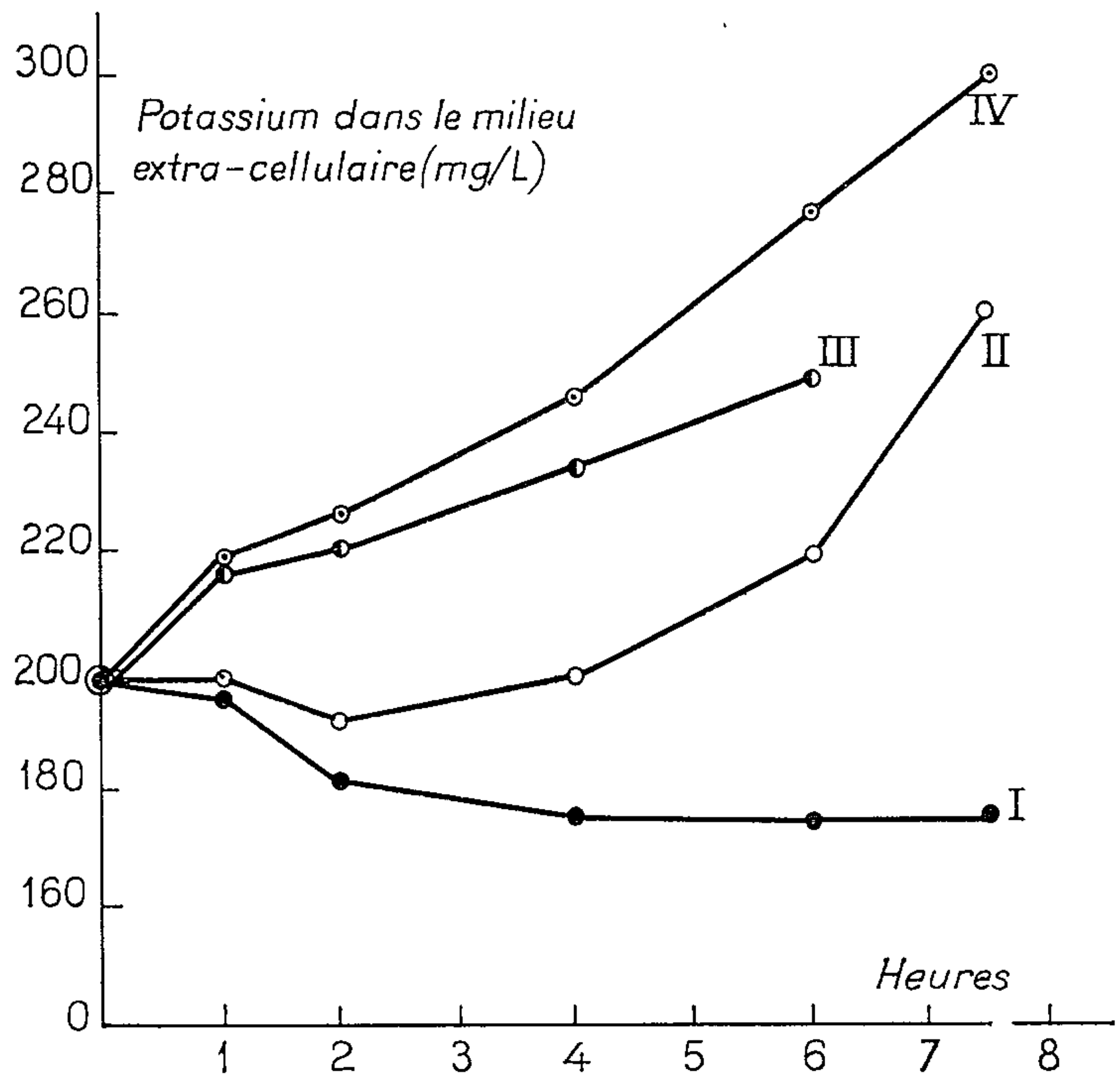



Fig. 2. — Action des rayons X
sur les mouvements du potassium des « ghosts » durant une expérience de survie,
en présence et en abscence d'inhibiteur (1 h = 3 600 r).

Courbe I : Suspension de « ghosts » témoins, non irradiée et non inhibée.
» II : Suspension irradiée (sans inhibition).
» III : Suspension inhibée.
» IV : Suspension inhibée, irradiée.

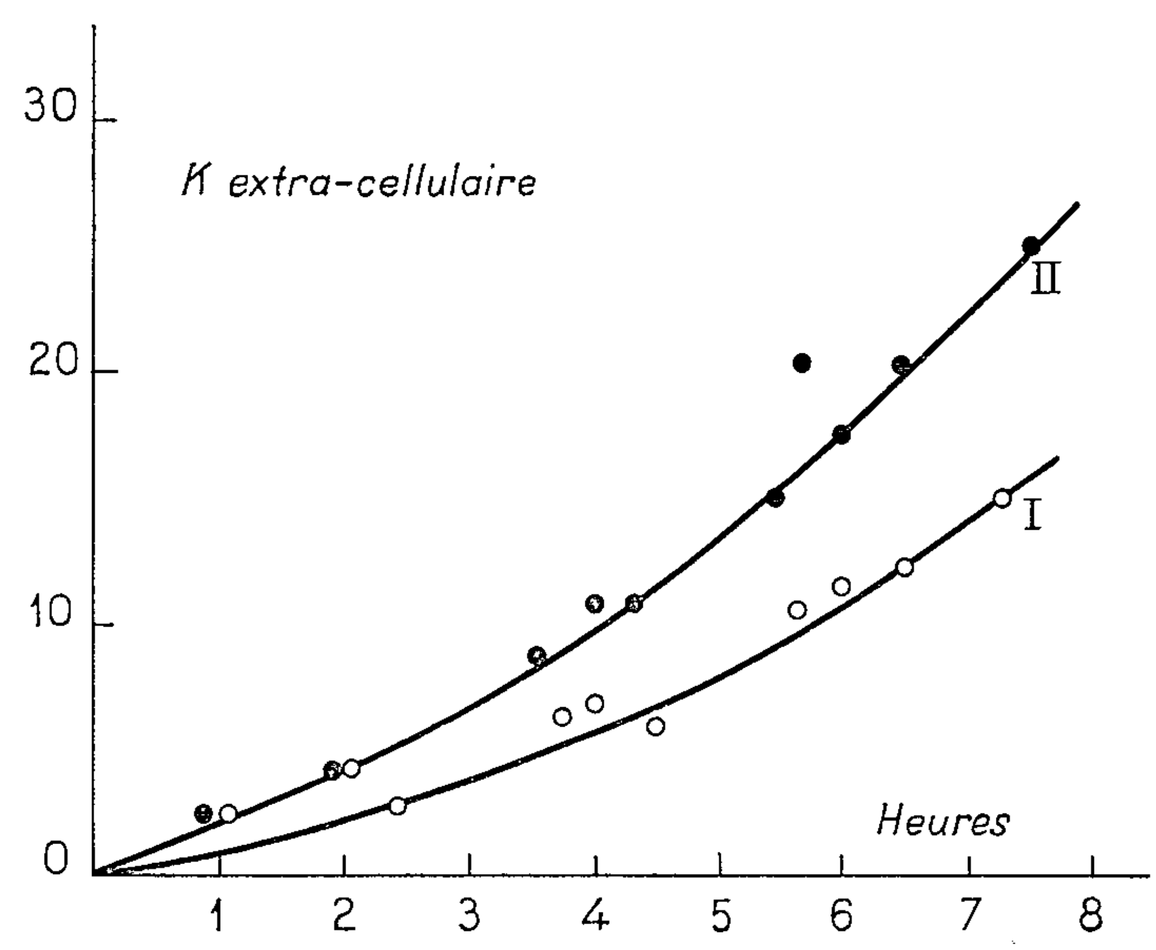



Fig. 3. — Pourcentage d'accroissement de la concentration extérieure en potassium
par rapport à la concentration au temps zéro,
en fonction de la dose reçue (1 h = 3 600 r).

Courbe I : Résultats portant sur des expériences sans inhibition.
» II : Expériences avec inhibition.

Ce décalage apparaît très nettement sur la figure 3 où nous avons représenté les mêmes résultats que précédemment, mais en pourcentage d'accroissement de la concentration extérieure en potassium par rapport à la concentration au temps zéro, ceci en fonction de la dose reçue. Chaque point de la courbe I est la moyenne des résultats ainsi obtenus dans sept expériences similaires, ceux de la courbe II sont la moyenne de six expériences couplées.

On en déduit donc que l'action des rayons X sur les « ghosts » se traduit par une sortie du potassium cellulaire plus importante dans les expériences où les transferts ne sont pas inhibés chimiquement (transferts nets) que dans les expériences avec inhibition (transferts passifs). C'est dire donc que les mécanismes responsables des transferts actifs sont « touchés » par le bombardement des « ghosts », du moins qu'ils le sont plus que dans des expériences sur les globules rouges.

Certes les « ghosts » ne peuvent être assimilés intégralement à des cellules saines, cependant ces résultats laissent supposer qu'il pourrait exister une analogie de comportement entre les ghosts et les hématies sous l'action des rayons X.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1072.
(2) T. Teorell, *J. Gen. Physiol.*, 35, 1952, p. 669.
(3) J. F. Hoffman, *J. Gen. Physiol.*, 42, 1958, p. 9.
(4) J. F. Hoffman, *J. Gen. Physiol.*, 45, 1962, p. 837.
(5) F. B. Straub, *Acta Physiol. Hung.*, 4, 1954, p. 235.
(6) J. Philippot, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1962.

*(Laboratoire de Physicochimie biologique
de la Faculté de Médecine de Montpellier.)*

ÉCONOMIE RURALE. — *Une affection nouvelle en France : l'hémangiomatose cutanée et de la muqueuse pituitaire des vaches normandes.* Note (*) de MM. **Charles Lombard** et **Louis Levesque**, présentée par M. Clément Bressou.

Se développant par bourgeonnement des cellules endothéliales aux dépens du réseau vasculaire sous-dermique, l'hémangiomatose cutanée et nasale, jusqu'ici inconnue en France, s'observe sur les vaches normandes. Elle entraîne, à moins d'intervention chirurgicale, des hémorragies pouvant provoquer anémie et amaigrissement.

*N'ayant fait jusqu'ici dans le monde l'objet que d'une communication* : celle de Cotchin et Swarbrick (1963) [1], en Angleterre, l'angiomatose cutanée (16 cas) et nasale (1 cas) des bovidés, observée par nous, en France, sur la race normande, dans le Calvados, atteint de 1/10 000 à 1/50 000 des animaux. La lésion, ordinairement unique, siège, la plupart du temps (13 cas), dans les parties antéro-supérieures du corps, près du plan médian, le plus souvent du côté gauche.

*Née dans le derme profond, aux dépens du réseau vasculaire sous-dermique,* elle n'attire l'attention que lorsque ayant acquis les dimensions minimales d'une petite verrue de 2-3 mm à 1,5 cm de diamètre, s'élevant à peine à la surface de la peau, l'hémorragie qu'elle entraîne devient suffisamment importante. L'animal irrité en provoquera la répétition par léchage, grattage, frottement, flagellation caudale. D'où l'anémie et l'amaigrissement possible des animaux.

Le frottement peut entraîner l'arasement des lésions, en particulier au niveau de la muqueuse pituitaire. Une minuscule dépression, en solution de continuité à travers la muqueuse, en constitue alors le seul témoignage nécropsique macroscopique.

La lésion ne tend pas d'elle-même vers la guérison par sclérose hormis le cas exceptionnel où ses dimensions minimales vont de pair avec sa situation en région peu exposée aux frottements. Il est exceptionnel aussi (2 fois sur 17 cas) de noter la végétation exubérante en pendeloques des lésions cutanées. La guérison thérapeutique postule la ligature, sous la base d'implantation dans le derme, des vaisseaux nourriciers profonds.

Microscopiquement, *au niveau de sa base d'implantation, la lésion,* comme la zone centrale du champignon de castration des solipèdes (Ball, 1900) [2], *frappe par sa richesse en artérioles, artères et veinules* séparées par un tissu fibroïde ou muqueux largement infiltré d'éléments lymphoïdes et histiocytaires.

*Au-dessus s'élève*, par bourgeonnement des endothéliums vasculaires, *la masse intriquée*, serrée et tourbillonnante *des néo-capillaires* et lacunes en dérivant, parfois de petites artérioles, tous se dirigeant vers l'épiderme, une infime minorité seule atteignant le tissu conjonctif grêle des papilles.

Parfois est-il impossible de discerner une lumière dans les arabesques dessinées par les cellules endothéliales tout comme s'il s'agissait d'un véritable tissu vaso-formatif ou de capillaires en voie de régression.

CETTE HYPERPLASIE ANGIOMATEUSE *se produit au sein d'une matrice* conjonctive œdémateuse métachromatique (bleu de toluidine), quelque peu fibrillaire (Van Gieson) et semée de nombreuses vacuoles semi-mucoïdes (PAS, bleu d'Alcian, mucicarmin) *si la lésion est jeune*, non œdémateuse mais *franchement cellulaire* avec ses fibroblastes nombreux, ses histiocytes, ses cellules lymphoïdes, ses polynucléaires neutrophiles et éosinophiles, ses macrophages chargés de pigment ocre *si la lésion est ancienne*. A la différence du tissu de bourgeons charnus, il n'y a pas organisation scléreuse systématique en allant de la surface vers la profondeur. Un admirable lacis de fibres de réticuline (méthode de Laidlaw) sertit chaque néo-capillaire. Par contre, on ne rencontre pas de fibres élastiques (fuchsine de Weigert) dans la trame intervasculaire.

L'affection ne semble, pour autant qu'on en puisse juger d'après nos 17 cas, ni héréditaire, ni contagieuse. Pas trace de traumatisme originel ayant pu, par ouverture des vaisseaux sanguins dermiques, provoquer une réaction et une réparation désordonnées. Pas trace non plus, à l'examen microscopique, de colonies staphylococciques à coque réfringente permettant d'incriminer le staphylocoque, comme dans le champignon de castration des solipèdes (Magrou, 1919) ([3]).

La cause de cette hémangiomatose demeure jusqu'ici indéterminée.

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) E. COTCHIN et O. SWARBRICK, *Vet. Record*, 75, n° 17, 1963, p. 437-444.
([2]) V. BALL, *Bull. Soc. Sc. Vét. Lyon*, 3, n° 6, 1900, p. 296-304.
([3]) J. MAGROU, *Ann. Inst. Pasteur*, 33, n° 5, 1919, p. 344-374.

*(École Nationale Vétérinaire de Toulouse, Laboratoire d'Anatomie pathologique.)*

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 23 MARS 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

---

## CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée que l'**INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUNDAMENTAL PHENOMENA IN HYPERSONIC FLOW** patronné par le **CORNELL AERONAUTICAL LABORATORY, INC.** aura lieu à Buffalo (New York) les 25 et 26 juin 1964.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les ouvrages suivants sont présentés ou transmis :

par M. **PIERRE-PAUL GRASSÉ** : *Le livre de l'amateur de vins*, par NORBERT GOT.

par M. **JEAN ROCHE** : *Journées scientifiques du Centre National de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation* consacré à « *L'emploi des radioisotopes en sciences nutritionnelles et des rayonnements ionisants en technologie alimentaire* » (1er-6 octobre 1962).

M. **GEORGES BOULIGAND** adresse à l'Académie deux articles intitulés : *Sur le degré d'efficacité des constructions théoriques en mécanique macroscopique*, et *l'Expérience dans les sciences théoriques* [*Compléments d'une Note parue dans les Comptes rendus* (1).]

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *A propos de la composition des cônes femelles de plusieurs espèces d'*Araucaria, par MICHEL FAVRE-DUCHARTRE. [*Complément d'une Note parue dans les Comptes rendus* (2).]

2° Commissariat à l'énergie atomique. Institut national des sciences : *Colloque International sur la Rétention et la migration des ions radioactifs dans les sols.* (*Saclay*, 16, 17, 18 octobre 1962.)

## DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Tanger, le 10 mars 1964, de M. **Paul Remliger**, Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Pierre Lépine**.

## NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES.

M. **Robert Debré** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice sur la vie et les travaux* de son prédécesseur *Charles Laubry* (1872-1960).

Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et Discours*.

## DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 1^er^ avril au lieu du lundi 30 mars.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

(1) Séance du 16 décembre 1963, t. 257, p. 3777.
(2) Séance du 10 juin 1963, t. 256, p. 5200.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

## LOGIQUE. — *Deux généralisations de la notion de récursivité.*

Note (*) de M. **Daniel Lacombe**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Pour un $m$-uplet de relations (à nombres quelconques d'arguments) sur un ensemble quelconque, on définit les trois propriétés suivantes : être $\exists$-*récursif*, être $\forall$-*récursif*, être *booléen*. On énonce (sans démonstration) divers résultats, parmi lesquels l'équivalence entre la deuxième et la troisième propriétés, ainsi que la solution d'un double problème posé par R. Fraïssé à propos de la première propriété.

1. Soient $E$ et $F$ deux ensembles, $\theta$ une bijection de $E$ sur $F$, $P$ un sous-ensemble de $E^p$. On sait ce qu'il faut entendre par « le *transformé* $\theta(P)$ *de* $P$ *par* $\theta$ [ou, plus exactement, « le transformé de $P$ par l'extension canonique de $\theta$ à $\mathfrak{P}(E^p)$ »] : c'est un certain sous-ensemble de $F^p$.

De même, si $\varphi$ est une application de $E^p$ dans $E$, la *transformée* $\theta(\varphi)$ *de* $\varphi$ *par* $\theta$ est une certaine application de $F^p$ dans $F$.

2. Nous désignerons par $\mathbf{N}$ l'ensemble des entiers naturels.

Nous appellerons *numérotation* d'un ensemble $E$ toute bijection de $\mathbf{N}$ sur $E$.

3. Soit $E$ un ensemble dénombrable quelconque. Et soit $(P_1, \ldots, P_m, \varphi_1, \ldots, \varphi_n)$ un $(m+n)$-uplet, où chaque $P_i$ est un sous-ensemble de $E^{p_i}$, et chaque $\varphi_j$ une application de $E^{q_j}$ dans $E$.

Ce $(m+n)$-uplet sera dit $\exists$-*récursif* (ou « existentiellement récursif », ou « potentiellement récursif », ou « de type récursif », ou encore « récursivisable » ou « décidable ») s'il existe une numérotation $\theta$ de $E$ telle que chaque ensemble $\theta^{-1}(P_i)$ soit récursif et chaque fonction $\theta^{-1}(\varphi_j)$ récursive.

Il peut arriver que chacun des $P_i$ [c'est-à-dire le 1-uplet $(P_i)$] soit $\exists$-récursif ainsi que chacune des $\varphi_j$ sans que le $(m+n)$-uplet le soit.

D'autre part, on peut se borner à considérer des sous-ensembles : si $G_j$ est le graphe de $\varphi_j$ (sous-ensemble de $E^{q_j+1}$), pour que $(P_1, \ldots, P_m, \varphi_1, \ldots, \varphi_n)$ soit $\exists$-récursif, il faut et il suffit évidemment que $(P_1, \ldots, P_m, G_1, \ldots, G_n)$ le soit.

4. Soit encore $E$ un ensemble dénombrable. Un sous-ensemble $P$ de $E^p$ sera dit $\forall$-*récursif* (ou « universellement récursif », ou « absolument récursif ») si, quelle que soit la numérotation $\theta$ de $E$, l'ensemble $\theta^{-1}(P)$ est récursif. On définit de même, pour une application de $E^q$ dans $E$, la propriété d'être $\forall$-*récursive*.

On peut définir directement la $\forall$-récursivité d'un $(m+n)$-uplet $(P_1, \ldots, P_m, \varphi_1, \ldots, \varphi_n)$; mais, contrairement à ce qui se passe pour

la $\exists$-récursivité, cette $\forall$-récursivité équivaut manifestement à la $\forall$-récursivité de chacun des $P_i$ et $\varphi_j$.

D'autre part, la $\forall$-récursivité d'une fonction équivaut à celle de son graphe.

5. Soit $E$ un ensemble dénombrable fixe (par exemple $E = \mathbf{N}$). Pour un $(m + n)$-uplet variable de relations et de fonctions sur $E$, la propriété d'être $\exists$-récursif appartient manifestement à $\Sigma_1^1$.

Lorsqu'on se restreint à telle ou telle catégorie particulière de relations ou de fonctions, il peut arriver que la $\exists$-récursivité ainsi considérée soit équivalente à une propriété *arithmétique* plus ou moins simple. C'est ainsi qu'on a par exemple les résultats suivants :

Proposition 1. — *Tout sous-ensemble de $E$ (cas $p = 1$) est $\exists$-récursif.*

Proposition 2. — *Pour qu'une permutation $\varphi$ de $E$ soit $\exists$-récursive, il faut et il suffit que le sous-ensemble $C_\varphi$ de $\mathbf{N}^2$ défini par*

$$(m, n) \in C_\varphi \iff \varphi \text{ possède au moins } m \text{ orbites à } n \text{ éléments}$$

*soit récursivement énumérable.*

Nous appelons *orbite à n éléments* de $\varphi$ tout sous-ensemble $\{a_1, \ldots, a_n\}$ de $E$, où les $a_i$ sont distincts et tels que

$$\varphi(a_i) = a_{i+1} \quad \text{et} \quad \varphi(a_n) = a_1.$$

Proposition 3. — *Pour qu'une relation d'équivalence $R$ sur $E$ soit $\exists$-récursive, il faut et il suffit qu'il existe une suite $(A_n)$ de sous-ensembles de $\mathbf{N}$ telle que :*

*a. pour chaque $n$, $A_{n+1} \subset A_n$;*

*b. le sous-ensemble $\{(x, n) \mid x \in A_n\}$ de $\mathbf{N}^2$ est récursivement énumérable;*

*c. pour chaque $n$, l'ensemble des classes d'équivalence suivant $R$ qui possèdent exactement $n + 1$ éléments a la même cardinalité (finie ou infinie) que $A_n - A_{n+1}$;*

*d. l'ensemble des classes d'équivalence suivant $R$ qui sont infinies a la même cardinalité que $\bigcap_{n \in \mathbf{N}} A_n$.*

La question se pose donc de savoir si, pour des relations et fonctions quelconques, la propriété d'être $\exists$-récursif est irréductiblement $\Sigma_1^1$ (voire « $\Sigma_1^1$-complète »), ou si au contraire cette propriété ne serait pas hyperarithmétique (voire arithmétique).

6. R. Fraïssé [1] a formulé une condition nécessaire et une condition suffisante pour qu'un $m$-uplet de relations soit $\exists$-récursif.

On peut démontrer que la condition nécessaire de Fraïssé n'est pas suffisante, et que sa condition suffisante n'est pas nécessaire. On peut aussi déterminer sans difficulté une condition, analogue dans la forme aux conditions de Fraïssé, qui soit à la fois nécessaire et suffisante.

Quel que soit leur intérêt propre, les conditions de Fraïssé (ainsi que les conditions analogues) appartiennent par leur forme à $\Sigma_1^1$, et ne permettent donc pas de résoudre la question posée à la fin du paragraphe précédent.

7. Soit maintenant $E$ un ensemble quelconque (dénombrable ou non), et soit $(a_1, \ldots, a_h)$ un élément fixe de $E^h$.

Un sous-ensemble $P$ de $E^p$ sera dit *booléen sur la base* $(a_1, \ldots, a_h)$ s'il existe une combinaison propositionnelle $\Phi(x_1, \ldots, x_p)$ [obtenue par exemple avec négation et conjonction] d'égalités de la forme « $x_i = x_j$ » et « $x_i = a_k$ » telle qu'on ait, quels que soient $x_1, \ldots, x_p$ dans $E$,

$$(x_1, \ldots, x_p) \in P \iff \Phi(x_1, \ldots, x_p).$$

$P$ sera dit *booléen* s'il existe un $h$ et un élément $(a_1, \ldots, a_h)$ de $E^h$ tel que $P$ soit booléen sur la base $(a_1, \ldots, a_h)$.

$P$ sera dit *radicalement booléen* s'il est booléen sur la base vide ($h = 0$).

8. Théorème. — *Soit $E$ un ensemble dénombrable. Pour qu'un sous-ensemble de $E^p$ soit $\forall$-récursif, il faut et il suffit qu'il soit booléen.*

La suffisance est évidente. La seule propriété des ensembles récursifs qui soit utilisée dans la démonstration de la nécessité, c'est le fait que ces ensembles constituent une famille dénombrable (et, par conséquent, on pourrait dans les définitions remplacer « récursif » par « récursivement énumérable », « arithmétique », etc.). En effet, le théorème est une conséquence immédiate du Lemme suivant :

Lemme. — *Soient $E$ et $F$ deux ensembles dénombrables, et soit $P$ un sous-ensemble de $E^p$. Pour que l'ensemble [sous-ensemble de $\mathfrak{P}(F^p)$] des transformés de $P$ par toutes les bijections de $E$ sur $F$ ait la puissance du continu, il faut et il suffit que $P$ ne soit pas booléen.*

Si l'on applique le théorème au graphe d'une fonction à valeurs dans $E$ définie sur un sous-ensemble de $E^p$, on obtient immédiatement un résultat antérieur dû à N. Shapiro [2].

Remarquons enfin que, pour un sous-ensemble variable de $\mathbf{N}^p$, la propriété d'être booléen (et, partant, la propriété d'être $\forall$-récursif) est manifestement arithmétique.

(*) Séance du 9 mars 1964.

[1] R. Fraïssé, *Une notion de récursivité relative*; *Infinitistic methods* (*Proceedings of the Symposium on Foundations of Mathematics*, Warsaw, 2-9 septembre 1959, Pergamon Press, 1961, p. 323-328, § 6).

[2] N. Shapiro, *J. Symb. Logic*, 28, 1963, p. 17-19.

(1, *allée Fernand-Léger, Sarcelles-Saint-Paul, Seine-et-Oise.*)

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un système inconsistant de théorie des ensembles*. Note (*) de M. **Newton C. A. da Costa**, présentée par M. René Garnier.

Dans cette Note [1] on étudie certains aspects d'un système inconsistant (mais, semble-t-il, non trivial) de théorie des ensembles.

1. Le système NF a été proposé par Quine [2]. Dans sa présentation originale, NF est trop faible pour se constituer en fondement des mathématiques traditionnelles et, pour cette raison, a été modifié par Rosser [3] qui, entre autres modifications, y a introduit de nouveaux postulats [4]. Ici, nous noterons NF le système ayant $\mathcal{C}_0$ pour logique sous-jacente et n'admettant que deux postulats spécifiques : extensionalité et séparation. C'est-à-dire, NF est le système $\tau_0$ [5] avec l'axiome d'extensionalité et où le postulat de séparation est limité par les conditions connues de stratification.

2. A partir de $\mathcal{C}_1$, nous décrirons un système $NF_1$. Les symboles fondamentaux de $NF_1$ sont $\supset$, &, $\vee$, $\neg$, $\forall$, $\exists$, $=$, $\iota$, ( ,), $\in$ et un ensemble dénombrable de variables. On définit, alors formules, termes, formules stratifiées, etc., comme il est usuel. Nous dirons que la formule F est *normale* si elle est stratifiée ou ne contient aucune part du type $A^0$. Les postulats de $NF_1$ sont ceux de $\mathcal{C}_1$ et les suivants :

$$(N_1) \qquad \forall z(z\in x \sim z\in y)\supset x=y$$

$$(N_2) \qquad \exists y\forall x(x\in y\sim F(x)),$$

où $y$ ne figure pas libre en F $(x)$ et où F $(x)$ est normale.

*Remarque.* — Dans le postulat $(N_2)$ il faut imposer certaines restrictions à la formule F $(x)$, car, en cas contraire, le système $NF_1$ serait trivial, comme nous l'avons montré dans une Note précédente.

$NF_1$ a beaucoup de propriétés semblables à celles de NF. On définit les notions spécifiques de la théorie des ensembles comme le fait Rosser [6], en introduisant de petites modifications dans certaines de ces définitions, comme, par exemple, la définition de l'ensemble vide, qui doit être la suivante :

$$\Lambda=\hat{x}(x\neq x\,\&\,(x=x)^0).$$

Théorème 1. — *Si* F $(x)$ *est normale, alors :* $\vdash\exists\hat{x}F(x)$.

Théorème 2. — *En* $NF_1$ *on a*

$$\vdash\exists\hat{x}F(x)\supset\forall y(y=\hat{x}F(x)\sim\forall x(x\in y\sim F(x)),$$
$$\vdash\exists\hat{x}F(x)\supset\forall x(x\in\hat{x}F(x)\sim F(x)),$$
$$\vdash\forall x(P(x)\sim Q(x))\supset\hat{x}P(x)=\hat{x}Q(x),$$
$$\vdash\forall y\forall x(x\in\hat{x}(x\in y)\sim x\in y),$$
$$\vdash\forall y(y=\hat{x}(x\in y)),$$

$$\vdash \forall y(\forall x(x \in y \sim F(x))) \supset y = \hat{x}F(x),$$
$$\vdash \exists \hat{x}(x = x),$$
$$\vdash \exists \hat{x}(x \neq x \,\&\, (x = x)^0),$$
$$\vdash \exists \hat{x}P(x) \,\&\, \exists \hat{x}Q(x) \supset (\hat{x}P(x) = \hat{x}Q(x) \supset \forall x(P(x) \sim Q(x))),$$
$$\vdash \forall y \forall z \exists \hat{x}(x \in y \vee x \in z),$$
$$\vdash \forall y \forall z \exists \hat{x}(x \in y \,\&\, x \in z),$$
$$\vdash \forall y \exists \hat{x}(x \notin y),$$
$$\vdash \forall x(x = x \sim x \in V).$$
$$\vdash \forall x(x \in \Lambda \sim x \neq x \,\&\, (x = x)^0),$$
$$\vdash \forall x \forall y(x \in \bar{y} \sim x \notin y),$$

$$\vdash x \cup x = x, \qquad \vdash x \cup y = y \cup x,$$
$$\vdash (x \cup y) \cup z = x \cup (y \cup z), \qquad \vdash x \cup (x \cap y) = x,$$
$$\vdash x \cap (y \cup z) = (x \cap y) \cup (x \cap z), \qquad \vdash x \cap x = x,$$
$$\vdash x \cap y = y \cap x, \qquad \vdash (x \cap y) \cap z = x \cap (y \cap z),$$
$$\vdash x \cap (x \cup y) = x, \qquad \vdash x \cup (y \cap z) = (x \cup y) \cap (x \cup z),$$
$$\vdash x \cap \Lambda = \Lambda, \qquad \vdash \Lambda \subseteq \overline{V} \qquad \vdash x \cup \Lambda = x,$$
$$\vdash x \cap V = x, \qquad \vdash V = \overline{\Lambda} \qquad \vdash x \cup V = V,$$

En fortifiant le postulat $(N_1)$, on accroît la ressemblance entre $NF_1$ et NF. Par exemple, le postulat $(N_1)$ pourrait être formulé de la façon suivante :

$$\forall z(z \in x \sim z \in y) \vee \forall z(z \notin x \sim z \notin y) \supset x = y.$$

Certaines formules valables en NF ne semblent pas démontrables en $NF_1$; par exemple

$$x = \overline{\overline{x}}, \ (\overline{x \cup y}) = \overline{x} \cap \overline{y} \quad \text{et} \quad (\overline{x \cap y}) = \overline{x} \cup \overline{y}.$$

THÉORÈME 3. — $NF_1$ *est inconsistant.*

*Démonstration.* — On peut dériver en $NF_1$ le paradoxe de Russell.

En $NF_1$ on peut démontrer quelques formules qui, semble-t-il ne sont pas démontrables en NF. Par exemple,

$$\exists y(y \in y \,\&\, y \notin y)$$

et

$$\exists \hat{x}(x \notin x).$$

3. Soient R une lettre-prédicat de premier ordre et F une formule de $\mathcal{C}_n^*$ (ou de $\mathcal{C}_n^=$), $0 \leqq n \leqq \omega$. On définit la R-transformée, $F^R$, de F, comme il suit : ($\alpha$) si F ne contient pas de variables libres, on remplace les parts de F du type $\forall x P(x)$ par $\forall x(R(x) \supset P(x))$ et les parts du type $\exists x P(x)$ par $\exists x(R(x) \,\&\, P(x))$; ($\beta$) si F contient les variables libres $x_1, x_2, \ldots, x_m$, on fait en F les remplacements ($\alpha$), d'où résulte la formule $F^\sim$; alors, $F^R$ est

$$R(x_1) \,\&\, R(x_2) \,\&\ldots\&\, R(x_m) \supset F^\sim.$$

Cette définition s'étend aux calculs $\mathcal{D}_n$, $0 \leqq n \leqq \omega$, de façon semblable à celle de Rosser [7]; $t$ étant une description, on peut définir $t^R$, c'est-à-dire, la R-transformée de $t$. (Il est évident que les définitions ci-dessus peuvent être généralisées au cas où R est n'importe quelle formule.)

Pour simplifier les propositions qui suivent, nous utiliserons les symboles $\Rightarrow$ et $\Leftrightarrow$ comme abréviations métamathématiques d'implication et d'équivalence. Dans cette Note, R sera toujours une lettre-prédicat de premier ordre. La suite des R-transformées des formules $\Gamma$ sera dénotée par $\Gamma^R$.

THÉORÈME 4. — $\Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{C}_0^* \Rightarrow \Gamma^R, \exists x R(x) \vdash A^R$ *en* $\mathcal{C}_0^*$ (8).

THÉORÈME 5. — *Si* R *ne figure pas dans les formules* $\Gamma$, A, *alors* : $\Gamma \vdash A$ en $\mathcal{C}_0^* \Leftrightarrow \Gamma^R, \exists x R(x) \vdash A^R$ en $\mathcal{C}_0^*$.

THÉORÈME 6. — $\Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{C}_0^= \Rightarrow \Gamma^R, \exists x R(x) \vdash A^R$ *en* $\mathcal{C}_0^=$.

THÉORÈME 7. — *Si* R *ne figure pas dans les formules* $\Gamma$, A, *alors* : $\Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{C}_0^= \Leftrightarrow \Gamma^R, \exists x R(x) \vdash A^R$ *en* $\mathcal{C}_0^=$.

THÉORÈME 8. — $\Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{D}_0 \Rightarrow \Gamma^R, \exists x R(x) \vdash A^R$ *en* $\mathcal{D}_0$.

COROLLAIRE. — $\Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{D}_0 \Rightarrow \Gamma^R, R(\iota x R(x)) \vdash A^R$ *en* $\mathcal{D}_0$.

THÉORÈME 9. — *On a en* $\mathcal{D}_1$ :

$$(A^0)^R \vdash ((\neg A)^0)^R, \qquad (A^0)^R, (B^0)^R \vdash ((A \supset B)^0)^R,$$
$$(A^0)^R, (B^0)^R \vdash ((A \& B)^0)^R, \qquad (A^0)^R, (B^0)^R \vdash ((A \vee B)^0)^R,$$
$$(A^0)^R, (B^0)^R \vdash ((A \sim B)^0)^R.$$

THÉORÈME 10. — *Si* $t$ *est une description libre pour* $x$ *dans* A $(x)$, *on a en* $\mathcal{D}_1$ :

$$R(t^R), ((A(x))^0)^R \vdash ((A(t))^0)^R.$$

THÉORÈME 11. — *Soient* $A_1, A_2, \ldots, A_m$ *toutes les lettres prédicatives* (= *inclus*) *qui figurent dans les formules* $\Gamma$, A. *Alors* : $\Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{D}_0 \Rightarrow \Gamma^R$, $\exists x R(x), (A_1^0)^R, (A_2^0)^R, \ldots, (A_m^0)^R \vdash A^R$ *en* $\mathcal{D}_1^*$, *où* $\mathcal{D}_1^*$ *est le système obtenu à partir de* $\mathcal{D}_1$ *en y ajoutant les postulats* $(N_3)$-$(N_7)$ *et* $(N_{10})$ *ci-dessous.*

4. On ajoute à $NF_1$ le symbole R et les postulats suivants (9) :

$(N_3)$ $$(\forall x A^0)^R \supset ((\forall x A)^0)^R,$$
$(N_4)$ $$(\forall x A^0)^R \supset ((\exists x A)^0)^R,$$
$(N_5)$ $$(\forall x F(x) \supset F(\iota y Q(y)))^R,$$
$(N_6)$ $$(\forall x (Q(x) \sim P(x)) \supset \iota x Q(x) = \iota x P(x))^R,$$
$(N_7)$ $$(\exists ! x F(x) \supset \forall x (x = \iota x F(x) \sim F(x)))^R,$$
$(N_8)$ $$(\forall x \forall y (x \in y)^0 \& \forall x \forall y (x = y)^0)^R,$$
$(N_9)$ $$R(\iota x R(x)) \& \forall x (R(x))^0,$$
$(N_{10})$ Si $t$ est une description, alors : $\vdash R(t^R)$,
$(N_{11})$ $$(\forall z (z \in x \sim z \in y) \supset x = y)^R,$$
$(N_{12})$ $$(\exists y \forall x (x \in y \sim F(x)))^R,$$

où $y$ n'est pas libre dans F $(x)$ et où cette formule est stratifiée.

THÉORÈME 12. — $\Gamma \vdash A$ *en* NF $\Rightarrow \Gamma^R \vdash A^R$ *en* $NF_1$.

THÉORÈME 13. — *Si* $NF_1$ *n'est pas trivial*, NF *est consistant.*

Le théorème 12 met en évidence le fait que NF peut être obtenu dans $NF_1$. Pour la construction d'exemples de systèmes inconsistants (et, semble-t-il, non triviaux) on peut partir d'autres axiomatiques de la théorie des ensembles, comme, par exemple, celle de Zermelo-Fraenkel ou celle de Von Neumann-Bernays-Gödel. On peut, encore, utiliser comme logique

sous-jacente n'importe lesquels de nos calculs $\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_3, \ldots, \mathcal{C}_n, \ldots, \mathcal{C}_\omega$ [ou $\mathcal{C}^*_n$, ou $\mathcal{C}^=_n$, $1 \leqq n \leqq \omega$]. De plus, le problème fondamental de la théorie des systèmes inconsistants ne consiste pas à chercher, dans ces systèmes, comment on peut obtenir les théories classiques, mais à en étudier les propriétés spécifiques importantes.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) Cette Note est la suite d'une précédente, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1366. La terminologie et les notations sont transposées de cette Note et du livre de Rosser cité en (3).

(2) QUINE, *New foundations for mathematical logic, Amer. Math. Monthly*, 44, 1937, p. 70-80. Voir aussi QUINE, *From a logical point of view*, 1953, p. 80-101.

(3) ROSSER, *On the consistency of Quine's New Foundations for Mathematical Logic, J. Simb. Log.*, 4, 1939, p. 15-24, et *Logic for Mathematicians*, 1953.

(4) Il convient d'observer que, dans un certain sens, le système NF ne peut pas être renforcé, puisque comme Specker l'a démontré, si l'on rajoute à NF l'axiome du choix, il devient inconsistant (et, donc, trivial). *Cf.* SPECKER, *The axiom of choice in Quine's New Foundation for Mathematical Logic, Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 39, 1953, p. 972-975.

(5) Le système que nous avons dénommé NF est essentiellement celui que définissent les postulats (1)-(12) de *Logic for Mathematicians*, p. 212-213. Il est plus fort que le système original de Quine et que $Q_1$ et $Q_2$ de Rosser [*Cf.*, l'article cité dans (3)].

(6) *Logic for Mathematicians.*

(7) Livre cité, p. 192. La définition de Rosser est la suivante :

$$\iota y((y = \iota x(R(x) \,\&\, F(x)) \,\&\, \exists!\, x(R(x) \,\&\, F(x))) \vee (y = A \,\&\, \neg\exists!\, x(R(x) \,\&\, F(x)))).$$

Nous supposons, par convention, que si $\vdash R(\iota x R(x))$, alors le terme A sera $\iota x R(x)$. (Noter que pour qu'on obtienne la R-transformée d'une expression en $\mathcal{C}_n$ ($0 \leqq n \leqq \omega$), on a besoin de restreindre *toutes* les variables).

(8) Ce théorème et quelques autres qui le suivent peuvent être généralisés au cas où R est n'importe quelle formule. Ils généralisent, de plus, des résultats de Rosser et Bourbaki. *Cf.* BOURBAKI, *Éléments de Mathématiques*, livre 1, *Théorie des Ensembles*, chap. I et II, Hermann, Paris, 1954, p. 40-43, et le livre de Rosser déjà mentionné.

(9) Si S est un schéma, la notation $S^R$ a un sens clair. Nous supposons qu'il n'y a pas de confusion de variables dans les axiomes.

(*Instituto de Matemática da Universidade de Paraná, Brasil.*)

TOPOLOGIE. — *Sur l'invariance par homothétie du filtre des voisinages de l'origine dans un module topologique.* Note (*) de M. **Henri Mascart**, présentée par M. Paul Montel.

On montre sur de nouveaux exemples que l'invariance par homothétie du filtre des voisinages de l'origine permet d'étendre aux modules topologiques certaines propriétés des espaces vectoriels topologiques.

Dans une Note précédente [1], dont nous reprendrons ici les notations, nous avons remarqué qu'il est intéressant d'imposer l'axiome VI au filtre des voisinages de l'origine d'un A-module topologique E, en supposant l'anneau A non discret. Nous allons montrer que, pour certains anneaux A particuliers, l'axiome IV est une conséquence de l'axiome VI; en d'autres termes, un filtre sur E vérifiant les axiomes I, II, III, V et VI peut être considéré comme le filtre des voisinages de l'origine de E définissant sur E une structure de module topologique; pour cela l'axiome VI peut même être affaibli.

L'axiome VI conduit ainsi à des résultats intéressants sur les ouverts et sur les fermés de E; par contre, il est souvent inutile pour établir les propriétés élémentaires des précompacts et des compacts de E.

Enfin des conditions d'une nature différente permettent de démontrer pour les modules topologiques un théorème analogue à celui de Banach-Schauder.

1. *Détermination d'une topologie sur un* A-*module.* — Supposons l'hypothèse notée $\mathcal{H}$ vérifiée par le A-module E et désignons par $c$ l'intersection de tous les voisinages de O dans l'anneau A. Nous imposons à A la condition supplémentaire suivante : $c$ n'est pas un voisinage de O dans A.

S'il en est ainsi, un filtre $\mathcal{V}$ sur E vérifiant les axiomes I, II, III, V et l'axiome :

VI'. Pour tout élément $\lambda$ de A n'appartenant pas à $c$ et tout $U \in \mathcal{V}$ il existe un ensemble V appartenant à $\mathcal{V}$ et tel que $V \subset \lambda U$,

possède une base formée d'ensembles équilibrés.

Pour $c = \{O\}$ l'anneau A est séparé et non discret, et l'on retrouve l'axiome VI.

Si l'anneau A satisfait de plus à la condition : pour tout ensemble $a \in \mathcal{A}'$ il existe un ensemble $b$ appartenant à $\mathcal{A}'$ et tel que $ab \subset e$, on a le résultat suivant :

Théorème. — *Si un filtre sur* E *vérifie les axiomes I, II, III, V et VI', il vérifie aussi l'axiome IV.*

Autrement dit, ce filtre définit sur E une topologie de A-module, si on le considère comme le filtre des voisinages de l'origine dans E.

2. *Propriétés des ouverts et des fermés.* — Ici $c$ n'a plus la même signification que ci-dessus; $c$ est une partie donnée de l'anneau A.

Si P est une partie ouverte de E, il en est de même de $x + P$ pour tout élément $x$ de E; car E est un groupe additif topologique.

Si le filtre $\mathcal{V}$ vérifie l'axiome VI′ et si P est une partie ouverte de E, $\lambda P$ est ouvert dans E pour tout élément $\lambda$ de A n'appartenant pas à $c$. Par contre, l'axiome VI′ est inutile pour affirmer que, si $\lambda P$ est ouvert dans E, il en est de même de P; cependant il faut supposer, par exemple, que l'annulateur de tout élément du sous-groupe additif de E engendré par P est contenu dans $c$.

Si le module E vérifie l'hypothèse $\mathcal{H}$ et le filtre $\mathcal{V}$ l'axiome VI, l'enveloppe équilibrée d'une partie ouverte P de E contenant l'origine est ouverte; il est ici nécessaire de préciser que l'origine est un élément de P.

Comme plus haut, si P est une partie fermée de E, il en est de même de $x + P$ pour tout élément $x$ de E.

Si le filtre $\mathcal{V}$ vérifie l'axiome VI′ et si P est une partie fermée de E, $\lambda P$ est fermé dans E pour tout élément $\lambda$ de A n'appartenant pas à $c$. Cette propriété ne se déduit pas de celle qui est relative aux ouverts par « passage aux complémentaires », comme on le fait ordinairement dans l'étude des espaces vectoriels topologiques; mais c'est une conséquence du résultat suivant, où $\overline{S}$ désigne l'adhérence d'une partie S de E :

THÉORÈME. — *Si le filtre $\mathcal{V}$ vérifie l'axiome VI′, on a $\overline{\lambda P} = \lambda \overline{P}$ pour toute partie* P *de* E *et tout élément* $\lambda$ *de* A *n'appartenant pas à* $c$.

En effet, $\lambda \overline{P}$ est l'intersection des ensembles $\lambda P + \lambda U$, où U parcourt le filtre $\mathcal{V}$; il contient donc l'intersection des ensembles $\lambda P + V$ pour $V \in \mathcal{V}$, c'est-à-dire l'adhérence de $\lambda P$; enfin l'axiome IV conduit à l'inclusion contraire.

En particulier, si l'espace E est séparé et si le filtre $\mathcal{V}$ vérifie l'axiome VI, on a $\overline{\lambda P} = \lambda \overline{P}$ pour toute partie P et tout élément $\lambda$ de A. De ce théorème on déduit aussi que, si le filtre $\mathcal{V}$ vérifie l'axiome VI, l'adhérence d'une partie bornée de E est bornée.

3. *Propriétés des compacts et des précompacts.* — L'axiome VI est au contraire inutile pour démontrer la plupart des résultats suivants :

Si P est une partie précompacte de E, il en est de même de $\lambda P$ pour tout élément $\lambda$ de A. L'adhérence d'une partie précompacte de E est précompacte dans E; car E est un groupe additif topologique. Toute partie précompacte de E est bornée.

Si le module E vérifie l'hypothèse $\mathcal{H}$, si le filtre $\mathcal{V}$ vérifie l'axiome VI et si $e$ est précompact dans A, l'enveloppe équilibrée d'une partie précompacte de E est précompacte dans E.

Supposons maintenant l'espace E séparé. Si P est une partie compacte de E, il en est de même de $\lambda P$ pour tout élément $\lambda$ de A. Toute partie

compacte P de E est bornée; car P est aussi précompacte. Enfin, si le module E vérifie l'hypothèse $\mathcal{H}$ et si $e$ est compact dans A, l'enveloppe équilibrée d'une partie compacte de E est compacte dans E.

4. *Quelques propriétés des modules métrisables.* — 1° Si le module E est séparé et vérifie l'hypothèse $\mathcal{H}$, si l'anneau A est non discret, et si le filtre $\mathcal{V}$ vérifie l'axiome VI et admet une base dénombrable, on peut définir sur E une distance $d$ qui soit compatible avec la topologie de A-module et pour laquelle on ait $d(\lambda x, \lambda y) \leqq d(x, y)$, quel que soit l'élément $\lambda$ de $e$.

2° Soient E et F deux A-modules topologiques, $\mathcal{V}$ et $\mathcal{V}'$ les filtres des voisinages de l'origine dans E et de l'origine dans F. Nous faisons les hypothèses suivantes :

Il existe, pour tout ensemble V appartenant à $\mathcal{V}$, une suite $\{\lambda_n\}$ d'éléments de l'anneau A telle que les ensembles $\lambda_n V$ forment un recouvrement de E;

Le module F est sans torsion;

Le filtre $\mathcal{V}'$ vérifie l'axiome VI;

L'espace topologique F est un espace séparé de Baire.

Si ces conditions sont réalisées et si $u$ est une application linéaire continue de E sur F, $\overline{u(U)}$ est, pour tout voisinage U de l'origine dans E, un voisinage de l'origine dans F.

Or on sait que ce lemme conduit, pour les espaces vectoriels, au théorème de Banach-Schauder qui s'énonce ici :

Théorème. — *Si* E *et* F *sont métrisables et complets et s'ils vérifient les trois premières hypothèses précédentes, toute application linéaire continue de* E *sur* F *est un homomorphisme.*

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) H. Mascart, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1683.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Opérateurs engendrés par des familles de distributions.* Note (*) de M. **Romulus Cristescu**, présentée par M. Paul Montel.

Nous introduisons une opération de composition entre une famille de distributions et une distribution et nous donnons ses propriétés.
La convolution de deux distributions s'obtient comme un cas particulier.

Désignons par $\mathcal{D}$ l'espace de L. Schwartz dont les éléments sont les fonctions réelles d'une variable réelle, indéfiniment dérivables et de support compact; désignons par $\mathcal{D}^\star$, l'espace des distributions [1].

Soit $W = \{ w_s \}_{s\in R}$ une famille de distributions qui dépend du paramètre réel $s$.

La famille W sera dite *composable* si les conditions suivantes sont vérifiées :

(i) *Pour chaque* $\varphi \in \mathcal{D}$, *la fonction*

$$\psi(s) = (w_s, \varphi)$$

*appartient à* $\mathcal{D}$;

(ii) *Si* $\varphi_n \in \mathcal{D}$ *et* $\varphi_n \to 0$ *dans l'espace* $\mathcal{D}$, *alors la suite des fonctions*

$$\psi_n(s) = (w_s, \varphi_n)$$

*tend aussi vers zéro dans l'espace* $\mathcal{D}$.

Soit W une famille composable de distributions et $x$ une distribution quelconque. Nous introduisons l'opération de *composition* $y = W \circ x$, par la condition

$$(y, \varphi) = (x(s), (w_s(t), \varphi(t)))$$

quel que soit $\varphi \in \mathcal{D}$.

On voit aisément que $y \in \mathcal{D}^\star$.

*L'opérateur engendré par* W, *est donné par l'égalité*

$$\mathcal{W}(x) = W \circ x;$$

*il est linéaire et continu dans l'espace* $\mathcal{D}^\star$, comme on peut le vérifier directement.

*Si* $w \in \mathcal{D}^\star$ *et si nous posons*

$$W = \{ w(t-s) \}_{s\in R},$$

*alors la famille* W *est composable si, et seulement si, la distribution* $w$ *est convoluble* [2]; *dans ce cas, on a*

$$W \circ x = w \star x.$$

En particulier, la famille $\Delta = \{ \delta(t-s) \}_{s\in R}$ (où $\delta$ est la distribution de Dirac), est composable et $\Delta \circ x = x$, quelle que soit la distribution $x$.

On voit aisément aussi que $W = \{ w_s \}_{s \in R}$ étant composable, il en résulte

$$W \circ \delta(t - s) = w_s.$$

On peut démontrer encore les deux propositions suivantes :

PROPOSITION 1. — *Si* $U = \{ u_s \}_{s \in R}$ *et* $V = \{ v_s \}_{s \in R}$ *sont des familles composables de distributions, alors la famille* $W = \{ U \circ v_s \}_{s \in R}$ *est composable, et, pour tout* $x \in \mathcal{D}^\star$, *on a*

$$U \circ (V \circ x) = \{ U \circ v_s \}_{s \in R}.$$

PROPOSITION 2. — *Si* $W = \{ w_s \}_{s \in R}$ *est une famille composable de distributions, alors, pour tout opérateur différentiel*

$$A = \sum_{k=0}^{n} a_k(t) D^{n-k}$$

[où $a_k(t)$ *sont des fonctions indéfiniment dérivables*], *la famille* $AW = \{ A w_s \}_{s \in R}$ *est composable et, pour tout* $x \in \mathcal{D}^\star$, *on a*

$$A(W \circ x) = (AW) \circ x.$$

Nous dirons que la famille $W = \{ w_s \}_{s \in R}$ est *normale* si, pour chaque $s \in R$, le support de la distribution $w_s$ se trouve dans la demi-droite $[s, +\infty)$.

Dans les applications concernant les équations linéaires à coefficients variables ou les systèmes physiques linéaires, on doit considérer spécialement la composition d'une famille normale avec les distributions ayant les supports bornés à gauche. Dans ce cas, les conditions de composabilité peuvent être affaiblies.

*Remarques.* — 1° Soit W une famille normale de distributions et $x$ une distribution avec le support borné à gauche. On peut définir la distribution $W \circ x$ dans le cas où W satisfait aux conditions suivantes (*voir* les notations précédentes) : (i) $\psi(s)$ est indéfiniment dérivable; (ii) $\psi_n(s)$ ainsi que les dérivées de tous les ordres de $\psi_n(s)$, tendent vers zéro, uniformément, sur chaque segment.

En ce cas, on pourra dire que W est *composable avec les distributions à support minoré.*

2° Soit W une famille normale de distributions et $x$ une distribution obtenue par la dérivation d'ordre $p$ d'une distribution du type d'une mesure de Stieltjes; supposons aussi que le support de $x$ soit minoré. Pour définir la distribution $W \circ x$, on suppose : (i) $\psi(s)$ est continue et possède des dérivées continues jusqu'à l'ordre $p$; (ii) $\psi_n(s)$, ainsi que les dérivées jusqu'à l'ordre $p$ de $\psi_n(s)$, tendent vers zéro, uniformément sur chaque segment.

En particulier, on peut considérer le cas où $p = 0$.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Nous désignons par $(f, \varphi)$ ou par $(f(t), \varphi(t))$ la valeur de la fonctionnelle $f \in \mathcal{D}^*$ dans le point $\varphi \in \mathcal{D}$; par $f(t-s)$ la translation avec $s$ de la distribution $f$; par D l'opération de dérivation; par $f \star g$ la convolution entre $f$ et $g$. *Voir*, à ce sujet : L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Hermann, Paris, 1950.

(2) La distribution $w$ est convoluble si : (i) pour chaque $\varphi \in \mathcal{D}$, on a

$$\psi(s) = (w(t), \varphi(t+s)) \in \mathcal{D};$$

(ii) de $\varphi_n \to 0$ dans l'espace $\mathcal{D}$, il résulte

$$\psi_n(s) = (w(t), \varphi_n(t+s)) \to 0,$$

aussi en $\mathcal{D}$. *Voir* I. M. Guelfand et G. E. Schilow, *Fonctions généralisées*, 2, Moscou, 1958, p. 169 (en russe).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la convergence pseudo-continue d'une suite de fonctions.* Note (*) de M. **Nicolas Oeconomidis**, présentée par M. Paul Montel.

Arzelà [1] a donné une condition nécessaire et suffisante afin qu'une suite de fonctions réelles, définies et continues dans un intervalle, converge vers une fonction continue.

Dans ce qui suit, nous donnons une condition nécessaire et suffisante, afin qu'une suite de fonctions, définies dans un ensemble métrique E, *continues ou non* dans E, converge vers une fonction continue dans E. Nous introduisons pour cela une notion nouvelle de la convergence d'une suite de fonctions, que nous appelons *convergence pseudo-continue;* la convergence de façon continue [2] a comme conséquence la convergence pseudo-continue, mais la réciproque n'est pas toujours exacte.

1. Soit $\{ F_n \}$ une suite de fonctions, définies sur un ensemble E, situé dans un espace métrique X, et dont les valeurs appartiennent à un espace métrique Y, et supposons que cette suite converge de façon ordinaire vers la fonction F dans E.

On sait que [3]

$$(1.1) \qquad \left(\underset{\rightarrow}{\mathrm{H}}\right) \lim_{n=\infty} F_n (E) = F (E),$$

où H est l'ensemble des éléments

$$(1.2) \qquad (F_1 (x), F_2 (x), \ldots, F_n (x), \ldots) \in \prod_{n=1}^{\infty} F_n (E)$$

pour chaque $x \in E$.

Si $x_1, x_2 \in E$ et

$$f (x_1) = (F_1 (x_1), F_2 (x_1), \ldots, F_n (x_1), \ldots) \in H,$$
$$f (x_2) = (F_1 (x_2), F_2 (x_2), \ldots, F_n (x_2), \ldots) \in H,$$

on pose

$$| f (x_1) f (x_2) | = | x_1 x_2 |.$$

On peut supposer toujours que

$$\{ f (x_1) = f (x_2) \} \equiv \{ x_1 = x_2 \},$$

car, si cette équivalence n'est pas valable, on peut considérer la suite $\{ F'_n \}$, où $F'_1 = x$ et $F'_n = F_{n-1}$ pour tout $n > 1$; d'après cette remarque, il résulte que l'ensemble H devient métrique par la formule (1.2).

Définition. — *On dit que la suite* $\{ F_n \}$ *converge pseudo-continuement vers la fonction* F *au point* $x_0 \in E$ *lorsque la convergence relative* (1.1) *est*

*pseudo-continue* (¹) *au point* $f(x_0) \in \mathrm{H}$, *en supposant que* H *devient métrique par la formule* (1.2).

Grâce à (1.2), si $x_0$, $x \in \mathrm{E}$ et $k > 0$, on a

$$(1.3) \qquad \{x \in \mathrm{U}(x_0, k)\} \equiv \{f(x) \in \mathrm{U}(f(x_0), k)\};$$

il en résulte aussitôt que :

(1.4) *Afin que la suite* $\{\mathrm{F}_n\}$ *converge pseudo-continuement vers* F *au point* $x_0 \in \mathrm{E}$, *il faut et il suffit qu'à tout nombre* $\varepsilon > 0$ *on puisse faire correspondre un nombre* $h(x_0, \varepsilon)$ *tel que pour chaque* $x \in \mathrm{U}(x_0, h(x_0, \varepsilon)) \cap \mathrm{E}$ *il existe un indice* $\mathrm{N}(\varepsilon, x_0, x)$, *tel qu'on ait*

$$|f_n(x) - f_n(x_0)| < \varepsilon \qquad \textit{pour tout } n > \mathrm{N}(\varepsilon, x_0, x).$$

Si la suite $\{\mathrm{F}_n\}$ converge pseudo-continuement vers F à tout point $x \in \mathrm{A} \subset \mathrm{E}$, on dit *qu'elle converge pseudo-continuement vers* F *dans* A.

2. La proposition suivante donne une condition nécessaire et suffisante afin qu'une suite de fonctions, continues ou non, ait comme limite une fonction continue :

(2.1) *Afin que la limite* F *de la suite* $\{\mathrm{F}_n\}$ *soit une fonction continue au point* $x_0 \in \mathrm{E}$, *il faut et il suffit que cette suite converge pseudo-continuement vers* F *au point* $x_0 \in \mathrm{E}$.

La condition est suffisante :

Puisque, en effet, la convergence relative (1.1) est pseudo-continue au point $f(x_0) \in \mathrm{H}$, on sait que (²) la fonction $\Psi_0(f(x))$, considérée comme fonction de $f(x)$, est continue au point $f(x_0) \in \mathrm{H}$. Mais, compte tenu de (1.2), on voit que $f(x)$ est aussi une fonction continue au point $x_0 \in \mathrm{E}$; il en résulte que $\Psi_0(f(x))$, considérée comme fonction de $x$, c'est-à-dire la fonction $\mathrm{F}(x)$, est une fonction continue au point $x_0 \in \mathrm{E}$.

La condition est nécessaire :

$\mathrm{F}(x)$ étant continue au point $x_0 \in \mathrm{E}$, pour chaque $\varepsilon > 0$ il existe un nombre $\eta(\varepsilon) > 0$, tel que

$$\{x \in \mathrm{U}(x_0, \eta(\varepsilon)) \cap \mathrm{E}\} \Rightarrow \{|\mathrm{F}(x) - \mathrm{F}(x_0)| < \varepsilon\},$$

ou, selon (1.2),

$$\{f(x) \in \mathrm{U}(f(x_0), \eta(\varepsilon)) \cap \mathrm{E}\} \Rightarrow \{|\Psi_0(f(x)) - \Psi_0(f(x_0))| < \varepsilon\};$$

il en résulte que $\Psi_0(f(x))$, considérée comme fonction de $f(x)$, est continue au point $f(x_0) \in \mathrm{H}$, etpar conséquent, la convergence relative (1.1) est pseudo-continue au point $f(x_0) \in \mathrm{H}$, c'est-à-dire la suite $\{\mathrm{F}_n\}$ converge pseudo-continuement vers F au point $x_0 \in \mathrm{E}$.

Une conséquence immédiate de cette proposition est la suivante :

(2.2) *Afin que la limite* F *de la suite* $\{\mathrm{F}_n\}$ *soit une fonction continue dans* $\mathrm{A} \subset \mathrm{E}$, *il faut et il suffit que cette suite converge pseudo-continuement vers* F *dans* A.

3. Soit T (A) l'ensemble de toutes les suites $\{F_n\}$ qui convergent de façon continue vers leur limite F à tout point $x_0 \in A \in E$ et S (A) l'ensemble de toutes les suites qui convergent pseudo-continuement dans A.

On sait que ([6])

$$\{\{F_n\} \in T(A)\} \Rightarrow \{F \text{ continue dans } A\}; \quad (1)$$

d'autre part, d'après (2.2), on a l'équivalence

$$\{\{F_n\} \in S(A)\} \equiv \{F \text{ continue dans } A\};$$

il en résulte que $T(A) \subset S(A)$, ce qui montre que la convergence de façon continue implique la convergence pseudo-continue, et puisque (1) ne peut pas être une équivalence, on conclut que la réciproque n'est pas toujours exacte.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) *Mémoires de l'Académie de Bologne*, 1899.

(2) C. KURATOWSKI, *Topologie*, I, Warszawa, 1952, p. 93.

(3) N. OECONOMIDIS, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 80, 1963, p. 109.

(4) N. OECONOMIDIS, *loc. cit.*, p. 121.

(5) N. OECONOMIDIS, *loc. cit.*, p. 122.

(6) C. KURATOWSKI, *loc. cit.*, p. 108.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les représentations unitaires des groupes abéliens.* Note (*) de M. **Michel Broise**, présentée par M. Louis de Broglie.

A tout élément $g$ d'un groupe abélien G, on associe un opérateur unitaire $A_g$ d'un espace de Hilbert complexe H. Si pour tout $x \in H$, la fonction $X(g) = (A_g x, x)$ est de type positif, alors la famille $\{A_g\}_{g \in G}$ est une représentation du groupe G, l'opérateur unité correspondant à l'élément neutre de G.

Cette Note complète et généralise une Note précédente ([1]). Nous utilisons les mêmes notations. En particulier le mot « opérateur » signifiera un opérateur linéaire et borné d'un espace de Hilbert complexe H. On démontre d'abord une proposition de caractère général.

Lemme. — *Soient* F *un opérateur positif et* G *un opérateur hermitien. Si* $-F \leqq G \leqq F$, *alors* $G^2 \leqq 2 \| F \| F$.

*Démonstration.* — L'hypothèse donne

$$0 \leqq F + G \leqq 2F \quad \text{et} \quad 0 \leqq F - G \leqq 2F.$$

On en tire

$$0 \leqq (F+G)^2 \leqq 2\|F\|(F+G) \quad \text{et} \quad 0 \leqq (F-G)^2 \leqq 2\|F\|(F-G).$$

D'où

$$G^2 \leqq \frac{1}{2}[(F+G)^2 + (F-G)^2] \leqq \|F\|(F+G+F-G) = 2\|F\|F.$$

Proposition. — *Soient* $M_1$ *un nombre positif,* $\{C_n\}_{-\infty \leqq n \leqq \infty}$ *une famille d'opérateurs satisfaisant à* $\sum_{-\infty \leqq n \leqq \infty} \|C_n\| \leqq M_1$.

*Pour tout opérateur unitaire* $\mathfrak{U}$ *et pour tout entier positif* N, *on pose*

$$G_N(\mathfrak{U}) = \sum_{-N \leqq n \leqq N} C_n \mathfrak{U}^n, \qquad G(\mathfrak{U}) = \sum_{-\infty \leqq n \leqq \infty} C_n \mathfrak{U}^n$$

*et*

$$F(\mathfrak{U}) = (I - \mathfrak{U})(I - \mathfrak{U}^*) = 2I - \mathfrak{U} - \mathfrak{U}^*.$$

*Soit* A *un opérateur unitaire, s'il existe un nombre positif* $M_2$ *tel que*

$$(1) \qquad -M_2 F(e^{-i\theta}\mathfrak{U}) \leqq G(I e^{i\theta}) \leqq M_2 F(e^{-i\theta}\mathfrak{U}) \quad \textit{pour tout } \theta \textit{ réel}.$$

*Alors*

$$G(A) = 0.$$

*Démonstration.* — Appliquons le lemme à l'inégalité (1), il vient

$$(G(I e^{i\theta}))^2 \leqq 2(M_2)^2 \|F(e^{-i\theta} A)\| F(e^{-i\theta} A).$$

Pour tout $\varepsilon > 0$, il existe un opérateur unitaire $A(\varepsilon)$ de la forme

$$A(\varepsilon) = \sum_{p=1}^{n(\varepsilon)} e^{i\varphi_p} E_p$$

tel qu'on ait $\| A - A(\varepsilon) \| \leq \varepsilon$ avec $\varepsilon n(\varepsilon) \leq 2\pi$, $\{E_p\}_{1 \leq p \leq n(\varepsilon)}$ étant une famille de $n(\varepsilon)$ projecteurs orthogonaux commutant avec l'opérateur A et ayant pour somme I, et $\{\varphi_p\}_{1 \leq p \leq n(\varepsilon)}$ étant une famille de $n(\varepsilon)$ nombres réels. Multiplions l'inégalité à gauche et à droite par $E_p$, majorons $\| F(e^{-i\theta} A) \|$ par 4 et donnons à $\theta$ la valeur $\varphi_p$. On a

$$E_p (G(I e^{i\varphi_p}))^2 E_p \leq 8 (M_2)^2 E_p F(e^{-i\varphi_p} A) E_p.$$

Un calcul simple montre que

$$\| E_p F(e^{-i\varphi_p} A) E_p \| \leq \varepsilon^2,$$

donc

$$\| G(I e^{i\varphi_p}) E^p \| \leq \sqrt{8} M_2 \varepsilon.$$

Mais pour tout entier N on a

$$G_N(I e^{i\varphi_p}) E_p = G_N(A(\varepsilon)) E_p$$

donc

$$G(I e^{i\varphi_p}) E_p = G(A(\varepsilon)) E_p.$$

Par suite, nous obtenons

$$\| G(A(\varepsilon)) E_p \| \leq \sqrt{8} M_2 \varepsilon.$$

Comme on a

$$\| G(A(\varepsilon)) (G(A(\varepsilon)))^* \| = \left\| \sum_{p=1}^{n(\varepsilon)} G(A(\varepsilon)) E_p (G(A(\varepsilon)))^* \right\| \leq \sum_{p=1}^{n(\varepsilon)} \| G(A(\varepsilon)) E_p \|^2 \leq 8 (M_2)^2 n(\varepsilon) \varepsilon^2,$$

la condition $n(\varepsilon)\varepsilon \leq 2\pi$ nous donne $\| G(A(\varepsilon)) \|^2 \leq 16\pi (M_2)^2 \varepsilon$.

D'autre part, pour tout $\varepsilon_1 > 0$, il existe un entier positif $N_1$ tel que

$$\sum_{-\infty \leq n \leq \infty} \| C_n \| - \sum_{-N_1 \leq n \leq N_1} \| C_n \| \leq \varepsilon_1,$$

On a donc

$$\| G(A) - G_{N_1}(A) \| \leq \varepsilon_1 \quad \text{et} \quad \| G(A(\varepsilon)) - G_{N_1}(A(\varepsilon)) \| \leq \varepsilon_1.$$

En outre, on voit que

$$\| G_{N_1}(A) - G_{N_1}(A(\varepsilon)) \| \leq M_1 N_1 \varepsilon.$$

En définitive, d'après l'égalité

$$G(A) = (G(A) - G_{N_1}(A)) + (G_{N_1}(A) - G_{N_1}(A(\varepsilon))) + (G_{N_1}(A(\varepsilon)) - G(A(\varepsilon))) + G(A(\varepsilon)),$$

il vient

$$\| G(A) \| \leq \varepsilon_1 + M_1 N_1 \varepsilon + \varepsilon_1 + 4 M_2 \sqrt{\pi\varepsilon}.$$

Choisissons $\varepsilon$ tel que $M_1 N_1 \varepsilon \leq \varepsilon_1$ et $4 M_2 \sqrt{\pi\varepsilon} \leq \varepsilon_1$, $\varepsilon_1$ étant arbitrairement petit, on a

$$\| G(A) \| = 0, \qquad \text{donc} \quad G(A) = 0.$$

*Remarque.* — On a démontré que $\sum_{-\infty < n < \infty} C_n A^n = 0$, on verrait de même que $\sum_{-\infty < n < \infty} A^n C_n = 0$.

THÉORÈME. — *Soient* G *un groupe abélien, noté additivement, d'élément neutre noté* o *et* $\{A_g\}_{g \in G}$ *une famille d'opérateurs unitaires sur un espace de Hilbert* H, *telle que, pour tout* $x \in H$, *la fonction* $X(g) = (A_g x, x)$ *soit de type positif.*

*Alors la famille* $\{A_g\}_{g \in G}$ *est une représentation du groupe* G.

*Démonstration.* — Les hypothèses entraînent que pour tout couple de familles finies $\{c_i\}_{1 \leq i \leq n}$ de $n$ nombres complexes et $\{g_i\}_{1 \leq i \leq n}$ de $n$ éléments du groupe G, on a $0 \leq \sum_{1 \leq i, j \leq n} c_i \bar{c}_j A_{g_i - g_j}$.

Les opérateurs $A_g$ étant unitaires, on en déduit $A_0 = I$ et $A_g^* = A_{-g} = (A_g)^{-1}$.

Prenons $c_i = \rho_i e^{i\theta_i}$, où $\rho_i$ et $\theta_i$ sont des nombres réels, il vient

$$\sum_{1 \leq i, j \leq n} c_i \bar{c}_j A_{g_i - g_j} = \Big( \sum_{1 \leq i \leq n} \rho_i \Big)^2 - \sum_{1 \leq i < j \leq n} \rho_i \rho_j (2 - e^{i(\theta_i - \theta_j)} A_{g_i - g_j} - e^{-i(\theta_i - \theta_j)} A^*_{g_i - g_j}).$$

D'où

$$0 \leq \Big( \sum_{1 \leq i \leq n} \rho_i \Big)^2 - \sum_{1 \leq i < j \leq n} \rho_i \rho_j \, F(e^{i(\theta_i - \theta_j)} A_{g_i - g_j}).$$

Soit $\eta$ l'alternative $\pm 1$.

Prenons

$$\begin{array}{llll} n = 4, \quad \rho_1 = 1, & \rho_2 = \eta, & \rho_3 = -1, & \rho_4 = -\eta, \\ \theta_1 = -(\theta + \theta'), & \theta_2 = -\theta, & \theta_3 = -\theta', & \theta_4 = 0, \\ g_1 = g + g', & g_2 = g, & g_3 = g' \quad \text{et} & g_4 = 0. \end{array}$$

On obtient

$$0 \leq 2\,F(e^{-i\theta} A_g) + \eta\,F(e^{-i(\theta+\theta')} A_{g+g'}) + \eta\,F(e^{-i(\theta-\theta')} A_{g-g'}) - 2\,\eta\,F(e^{-i\theta'} A_{g'}),$$

d'où

$$-2\,F(e^{-i\theta} A_g) \leq F(e^{-i(\theta+\theta')} A_{g+g'}) + F(e^{-i(\theta-\theta')} A_{g-g'}) - 2\,F(e^{-i\theta'} A_{g'}) \leq 2\,F(e^{-i\theta} A_g),$$

c'est-à-dire

$$\begin{aligned} &-2\,F(e^{-i\theta} A_g) \\ &\quad \leq \{ e^{-i\theta'} (2\,A_{g'} - e^{-i\theta} A_{g+g'} - e^{i\theta} A^*_{g-g'}) + e^{i\theta'} (2\,A^*_{g'} - e^{i\theta} A^*_{g+g'} - e^{-i\theta} A_{g-g'}) \} \leq 2\,F(e^{-i\theta} A_g). \end{aligned}$$

$\theta$ étant arbitraire, nous sommes dans les conditions de la proposition précédente (le nombre $M_2$ existe avec la valeur 2), donc

$$0 = e^{-i\theta'} (2\,A_{g'} - A_{g+g'} A_g^* - A^*_{g-g'} A_g) + e^{i\theta'} (2\,A^*_{g'} - A^*_{g+g'} A_g - A_{g-g'} A_g^*),$$

$\theta'$ étant arbitraire, il vient

$$2\,A_{g'} - A_{g+g'} A_g^* - A^*_{g-g'} A_g = 0, \qquad 2\,A^*_{g'} - A^*_{g+g'} A_g - A_{g-g'} A_g^* = 0.$$

Prenons la deuxième égalité, multiplions à droite par $A_{g'}$, il vient

$$2\,I = A^*_{g+g'} A_g A_{g'} + A_{g-g'} A^*_g A_{g'},$$

ce qui entraîne

$$I = A^*_{g+g'} A_g A_{g'}, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad A_{g+g'} = A_g A_{g'}.$$

C. Q. F. D.

*Remarque.* — La condition de positivité de X (g) n'est utilisée en fait que d'une façon très partielle, mais cependant plus forte que dans la Note précédente [1].

(*) Séance du 16 mars 1964.

[1] *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2471.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Les $\tilde{Q}$-fonctions.*
Note (*) de M. **Vo-Khac Khoan**, présentée par M. Jean Leray.

Étude des Q-fonctions (1) en vue des applications à des problèmes non linéaires.

1. Définition des $Q^q$-fonctions. — Soit X un espace de Banach réflexif. L'espace de Besicovitch $\mathcal{B}^2(-\infty, \infty; X)$, l'espace de Bass $\mathcal{T}(-\infty, \infty; X)$ et l'ensemble $Q(-\infty, \infty; X)$ sont définis dans (1).

Dans toute cette Note, nous ne considérons que des Q-fonctions *bornées*.

*a. Opérateurs polynomiaux fermés.* — Soit S un opérateur *polynomial* de degré $\leqq q$, de l'espace X. Cet opérateur est de la forme

$$S[x_1, \ldots, x_q] = \sum_{n=1}^{q} \lambda_n \mathcal{L}_n[x_1, \ldots, x_n] \qquad (x_i \in X),$$

où $\mathcal{L}_n$ est un opérateur $n$-linéaire, et où $\lambda_n$ est un nombre complexe, nul ou non.

On suppose que S est *fermé*, relativement à la X-topologie et à la $\mathcal{B}^2(-\infty, \infty; X)$-topologie.

L'ensemble des opérateurs polynomiaux fermés de degré $\leqq q$, sera désigné par $\{S_q\}$.

*b.* $Q^q$*-fonctions.* — Soit $f(t)$ un élément de $Q(-\infty, \infty; X)$. Considérons l'ensemble des fonctions $F_n(t)$ définies par

$$F_n(t) = S[F_i(t+h_1), \ldots, F_j(t+h_q)] \qquad (i, j = 0, 1, \ldots, n-1),$$
$$F_0(t) = f(t).$$

où S est un opérateur arbitraire de $\{S_q\}$ tel que $F_i(t), \ldots F_j(t)$ appartiennent au domaine $\mathcal{D}(S)$.

Définition. — *On dit que* $f(t) \in Q^q(-\infty, \infty; X)$ *si* $F_n(t) \in Q(-\infty, \infty; X)$ *quels que soient l'entier n et l'opérateur* $S \in \{S_q\}$.

*c.* $Q^q$*-fonctions q-comparables.* — Soient des $Q^q$-fonctions $f(t), \ldots, g(t)$. Considérons, comme précédemment,

$$F_n(t) = S[F_i(t+h_1), \ldots, F_j(t+h_q)] \qquad (i, j = 0, 1, \ldots, n-1),$$
$$F_0(t) = \text{soit à } f(t), \ldots, \text{soit à } g(t).$$

Définition. — *On dit que les* $Q^q$*-fonctions* $f(t), \ldots, g(t)$ *sont q-comparables si* $F_n(t) \in Q(-\infty, \infty; X)$, $\forall n$ *et* $\forall S \in \{S_q\}$.

2. Propriétés élémentaires des $Q^q$-fonctions. — *a.* $\mathcal{B}^2$*-limite d'une suite de* $Q^q$*-fonctions.*

Théorème. — *La* $\mathcal{B}^2$*-limite d'une suite de* $Q^q$*-fonctions* $\{f_n(t)\}$ *est une* $Q^q$*-fonction* $f(t)$. *Cette* $Q^q$*-fonction* $f(t)$ *est q-comparable à toute* $Q^q$*-fonction* $g(t)$ *q-comparable à* $\{f_n(t)\}$.

*b. Espace* $\mathcal{A}^q(f; \mathcal{B}^2, X)$ *engendré par une* $Q^q$*-fonction.* — Les fonctions $F_n(t)$ obtenues, à partir d'une $Q^q$-fonction $f(t)$ sont des $Q^q$-fonctions $q$-comparables. En particulier, elles forment un sous-espace vectoriel E de $Q(-\infty, \infty; X)$. L'espace $\mathcal{A}^q(f; \mathcal{B}^2, X)$ est, par définition, le complété de E dans $\mathcal{B}^2(-\infty, \infty; X)$.

*c. Projection d'une* $Q^q$*-fonction.* — Soit E un projecteur dans X.

THÉORÈME. — *Si* $f(t) \in Q^q(-\infty, \infty; X)$, alors

$$Ef(t) \in Q^q(-\infty, \infty; EX).$$

3. EXEMPLES D'OPÉRATEURS POLYNOMIAUX FERMÉS.

*a.* THÉORÈME *a* (classique). — *Dans un Banach quelconque, tout opérateur polynomial borné* S *est fermé si et seulement si son domaine* $\mathcal{D}$ *est fermé.*

*b.* THÉORÈME *b.* — *Tout opérateur linéaire borné dans* X *est aussi un opérateur linéaire borné dans* $\mathcal{B}^2(-\infty, \infty; X)$.

*c.* THÉORÈME *c.* — *Tout opérateur polynomial borné* S *de* X *est un opérateur fermé de* $\mathcal{B}^2(-\infty, \infty; X)$ *lorsque* S *opère sur des fonctions bornées.*

4. $\tilde{Q}$-FONCTIONS NUMÉRIQUES. — Dans le cas où X est l'ensemble $\mathbf{C}$ des nombres complexes, muni de sa topologie hilbertienne habituelle, l'étude des $Q^q$-fonctions est particulièrement simple. Comme précédemment, ici, on ne considère que des fonctions bornées.

*a.* THÉORÈME. — (i) *Les ensembles* $Q^q(-\infty, \infty; \mathbf{C})$ *sont identiques. Ils constituent un ensemble unique désigné par* $\tilde{Q}(-\infty, \infty; \mathbf{C})$.

(ii) *Pour qu'une fonction numérique* $f(t)$ *soit* $\tilde{Q}$*-fonction, il faut et il suffit que toutes les puissances de* $f(t)$ *soient des* Q*-fonctions numériques comparables.*

*b. Puissances fractionnaires :*

THÉORÈME. — *Si* $f(t)$ *est une* $\tilde{Q}$*-fonction numérique réelle, alors* $|f(t)|^\alpha$ *est aussi une* $\tilde{Q}$*-fonction numérique, pour tout réel positif* $\alpha$. *Plus précisément,*

$$|f(t)|^\alpha \in \mathcal{A}(f; \mathcal{T}, \mathbf{R}).$$

*c.* $\tilde{Q}$*-fonctions à valeurs dans* $\mathbf{C}^n$.

THÉORÈME. — *Pour qu'une fonction* $f(t)$ *appartienne à* $Q^q(-\infty, \infty; \mathbf{C}^n)$ $(q \geq 2)$, *il faut et il suffit que ses composantes* $f_i(t)$ *soient des* $\tilde{Q}$*-fonctions numériques* $\infty$*-comparables.*

Les ensembles $Q^q(-\infty, \infty; \mathbf{C}^n)$ sont donc identiques. Ils constituent un ensemble unique désigné par $\tilde{Q}(-\infty, \infty; \mathbf{C}^n)$.

5. $\tilde{Q}$-FONCTIONS DANS UN HILBERT SÉPARABLE. — *a.* Q*-fonctions régulières.* — Soit $f(t)$ un élément de $Q(-\infty, \infty; H)$. *La* Q*-fonction* $f(t)$ *est dite régulière s'il existe une base* $\{\psi_i\}$ *de* H *telle que si la somme* $\sum_{i=1}^{n} f_i(t)\,\psi_i$ *tend vers* $f(t)$ *dans* H $(n \to \infty)$, *alors cette somme tend vers* $f(t)$ *dans* $\mathcal{B}^2(-\infty, \infty; H)$.

Toute Q-fonction régulière est une $Q^2$-fonction (¹).

*b. $Q^q$-fonctions régulières.* — La définition est analogue à celle des $Q^q$-fonctions en remplaçant X par H, et Q-fonction par Q-fonction régulière.

Théorème. — *Pour que $f(t)$ soit une $Q^q$-fonction régulière* $(q \geqq 2)$, *il faut et il suffit que ses composantes $f_i(t)$ soient des Q-fonctions numériques $\infty$-comparables.*

Toute $Q^2$-fonction régulière est donc une $Q^q$-fonction régulière; on l'appelle $\tilde{Q}$-fonction. L'ensemble des $\tilde{Q}$-fonctions sera désigné par $\tilde{Q}(-\infty, \infty; H)$.

*c. Espace hilbertien engendré par une $\tilde{Q}$-fonction $f(t)$.* — L'espace $\mathcal{A}(f; \infty, H)$ défini comme dans 2 *b* ne contient que des $\tilde{Q}$-fonctions. On peut le structurer en un espace de Hilbert avec le produit scalaire

$$\langle h \mid g \rangle_{\mathcal{A}} = \mathfrak{M} \langle h(t) \mid g(t) \rangle_{H}.$$

Si $\mathcal{A}(f; \infty, H)$ ne contient que des Q-fonctions pseudo-aléatoires, la fonction $f(t)$ sera appelée une $\tilde{Q}$-fonction *purement* pseudo-aléatoire.

Si $\mathcal{A}(f; \infty, H)$ ne contient que des Q-fonctions presque périodiques, la fonction $f(t)$ sera appelée une $\tilde{Q}$-fonction *purement* presque périodique.

6. Exemples. — Considérons la fonction $f(t)$ à valeurs dans $\mathbf{C}^n$ définie par ses $n$ composantes

$$f_i(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0; \\ \exp 2i\pi W_i(\hat{t}) & \text{si } t \geqq 0. \end{cases}$$

où $\hat{t}$ désigne la partie entière de $t$, $W_i(t)$ est un polynome de la forme

$$W_i(t) = A^i_{\nu_i} t^{\nu_i} + \ldots + A^i_1 t.$$

Théorème. — *La fonction $f(t)$ est une $\tilde{Q}$-fonction. Plus précisément :*

*a. Si les coefficients $A^i_j$ sont tous rationnels, alors $f(t)$ est une $\tilde{Q}$-fonction purement presque périodique;*

*b. $f(t)$ est purement pseudo-aléatoire si :*

(i) ou bien les $\nu_i$ sont tous différents, et les $A^i_{\nu_i}$ sont des nombres irrationnels;

(ii) ou bien les $\nu_i$ sont tous égaux à $\nu$, et il existe un nombre $k$ $(1 \leqq k \leqq \nu - 1)$ tel que :

— *les nombres irrationnels $A^i_\nu$ sont positivement indépendants* (³);

— *les $A^i_\nu$ sont positivement indépendant* (³) *des $A^i_j$ $(\nu - 1 \leqq j \leqq k + 1)$ et rationnellement indépendant* (³) *des $A^i_k$.*

Ce théorème est une généralisation du théorème 1 de (³).

La démonstration s'inspire de celle utilisée par J. Bass dans (²).

7. Q-opérateurs. — Soit $\Omega(t)$ un opérateur de X, dépendant d'un paramètre réel $t$.

*a.* Définitions. — (i) *On dit que $\Omega(t)$ est un* Q-*opérateur si $\Omega(t)x$ est une* Q-*fonction, quel que soit $x \in X$.*

(ii) *Une fonction* $f(t)$ *est dite parfaite vis-à-vis d'un opérateur* $\Omega(t)$ *si les fonctions* $[\Omega(t)]^m f(t+h)$ *sont des* Q-*fonctions comparables, quels que soient l'entier positif* $m$ *et le nombre réel* $h$.

*b*. Exemples. — (*i*) Considérons un opérateur polynomial S dans un espace hilbertien séparable H. Soit $\omega(t) \in \tilde{Q}(-\infty, \infty; H)$. L'opérateur $\Omega(t)$ qui, à chaque $x \in H$, fait correspondre la fonction

$$F(x, t) \equiv \Omega(t)\, x = S[\omega(t), \ldots, x, \ldots, \omega(t), \ldots, x]$$

est un Q-opérateur. Toute fonction $f(t) \in \mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H)$ est une Q-fonction parfaite vis-à-vis du Q-opérateur $\Omega(t)$.

(ii) Soit $\mathcal{F}(t, x)$ une application de $\mathbf{R}_t . X$ dans X. On suppose que $\mathcal{F}(t, x)$ est presque périodique (Bohr) en $t$ et lipschitzien en $x$. L'opérateur $\Omega(t)$ défini par $\Omega(t)\, x = \mathcal{F}(t, x)$ est évidemment un Q-opérateur. On démontre que : *toute* Q-*fonction* $f(t)$ *presque périodique* (*Bohr*) *est parfaite vis-à-vis du* Q-*opérateur* $\Omega(t)$. Ce résultat est un cas particulier d'un théorème de Bogdanowicz (1).

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) W. Bogdanowicz, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 15, n° 3, 1963, p. 364.
(2) J. Bass, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 1-64.
(3) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4580.
(4) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3800.

(162, *boulevard du Montparnasse, Paris*, 14e.)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Détermination du paramètre de relaxation dans la méthode de Frankel et Young pour de petites valeurs de la maille.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Léopold Escande.

P. R. Garabedian [1] a indiqué une méthode pour déterminer le paramètre $\omega$ de sur-relaxation quand la maille $h$ est petite, ce qui est pratiquement toujours le cas. L'intérêt de la méthode de Garabedian, c'est qu'elle s'applique aux matrices qui ne sont pas du type « cyclique ».

Cette méthode considère la valeur $\psi_n(x, y)$ de la fonction à la $n^{\text{ième}}$ itération comme la valeur au temps $t = nk$ d'une fonction $\psi(x, y, t)$. On remplace donc l'opérateur différentiel dépendant des coordonnées $(x, y)$ par un opérateur plus compliqué contenant aussi les dérivées par rapport au temps. Nous allons montrer que cette complication, quoique fort ingénieuse, est inutile et qu'on peut traiter entièrement le problème avec l'opérateur indépendant du temps.

Considérons, par exemple, le système d'équations aux différences finies résultant de l'approximation du quatrième ordre à l'opérateur laplacien pour deux variables, soit

$$(1)\qquad \begin{aligned} 20\psi(x, y) = 4[&\psi(x, y-h) + \psi(x-h, y) + \psi(x+h, y) + \psi(x, y+h)] \\ &+ [\psi(x-h, y-h) + \psi(x+h, y-h) \\ &\quad + \psi(x-h, y+h) + \psi(x+h, y+h)]. \end{aligned}$$

Quand on cherche la valeur du paramètre de sur-relaxation dans la méthode de Frankel et Young, on doit chercher les solutions de l'équation

$$(2)\qquad \begin{aligned} 20\zeta\psi(x, y) = {} & \{4[\psi(x-h, y) + \psi(x, y-h)] \\ &\quad + \psi(x+h, y-h) + \psi(x-h, y-h)\}\eta \\ &+ \{4[\psi(x+h, y) + \psi(x, y+h)] \\ &\quad + \psi(x-h, y+h) + \psi(x+h, y+h)\}, \end{aligned}$$

avec

$$(3)\qquad \zeta = \frac{\eta + \omega - 1}{\omega}.$$

En développant les fonctions de (2) en série de Taylor jusqu'aux termes en $h^2$ autour du point $x$, $y$, on obtient l'équation aux dérivées partielles

$$(4)\qquad \frac{3h^2}{2}(\eta + 1)\Delta\psi = h(\eta - 1)(2\psi_x + 3\psi_y) + 5[2\zeta - \eta - 1]\psi.$$

Si l'on cherche des solutions du type

$$(5)\qquad \psi(x, y) = X(x, y)\exp\left(\frac{\sigma x + \tau y}{2h}\right),$$

l'équation en X s'écrit

$$(6)\qquad \begin{aligned} &\frac{3h^2}{2}(\eta + 1)\left\{\Delta X - \frac{\sigma}{h}X_x + \frac{\tau}{h}X_y + \frac{\sigma^2 + \tau^2}{4h^2}X\right\} \\ &\quad = h(\eta - 1)\left\{2X_x + 3X_y + \left(\frac{\sigma}{h} + \frac{3}{2}\frac{\tau}{h}\right)X\right\} + 5[2\zeta - \eta - 1]X. \end{aligned}$$

On choisit $\sigma$ et $\tau$ de manière à annuler les termes en $X_x$ et $X_y$, ce qui donne

$$\sigma = \frac{4}{3}\,\frac{\eta - 1}{\eta + 1}, \qquad \tau = 2\,\frac{\eta - 1}{\eta + 1}, \qquad (2\tau = 3\sigma). \tag{7}$$

Il reste alors

$$\Delta X = \frac{\sigma}{16 h^2}\left[13\sigma + 40\,\frac{2-\omega}{\omega}\right] X. \tag{8}$$

Supposons maintenant que le domaine étudié soit un rectangle de côtés $a = mh$ et $b = nh$. Il est alors facile de trouver la solution de (8) obéissant aux conditions aux limites $X = 0$ quand $x = 0$, $x = a$, $y = 0$, $y = b$. Elle s'écrit

$$X_{pq}(x, y) = \sin\left(p\pi\frac{x}{a}\right)\sin\left(q\pi\frac{y}{b}\right) \qquad [p = 1, 2, \ldots, (m-1);\ q = 1, 2, \ldots, (n-1)]. \tag{9}$$

En appliquant l'opérateur laplacien à (9) on obtient

$$\Delta X = -\pi^2\left(\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2}\right) X = -\varepsilon X, \tag{10}$$

en posant

$$\varepsilon = \pi^2\left(\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2}\right). \tag{11}$$

En identifiant (8) et (10) on obtient l'équation du second degré

$$13\sigma^2 + 40\left(\frac{2-\omega}{\omega}\right)\sigma + 16\,\varepsilon h^2 = 0, \tag{12}$$

dont les solutions s'écrivent

$$\sigma = \frac{1}{13}\left\{-20\left(\frac{2-\omega}{\omega}\right) \pm \sqrt{\left[20\left(\frac{2-\omega}{\omega}\right)\right]^2 - 13.16.\varepsilon h^2}\right\}. \tag{13}$$

On choisit $\omega$ de manière à annuler le radical, car au-delà on a des racines complexes de module constant $\sqrt{16\,\varepsilon\,h^2}$; on a donc

$$20\left(\frac{2-\omega_0}{\omega_0}\right) = 4\sqrt{13}\sqrt{\varepsilon h^2} \tag{14}$$

ou

$$\omega_0 = \frac{2}{1 + \frac{1}{5}\sqrt{13\,\varepsilon h^2}} \# 2\left[1 - \frac{1}{5}\sqrt{13\,\varepsilon h^2}\right]. \tag{15}$$

Avec ce choix de $\omega$ la formule (13) donne

$$\sigma = -\frac{20}{13}\,\frac{2-\omega_0}{\omega_0} = -4\sqrt{\frac{\varepsilon h^2}{13}}, \qquad \text{d'où aussi} \qquad \tau = -6\sqrt{\frac{\varepsilon h^2}{13}} \tag{16}$$

et

$$\eta = \frac{2+\tau}{2-\tau} \# 1 - 6\sqrt{\frac{\varepsilon h^2}{13}}. \tag{17}$$

Le $\eta$ maximal $\eta_M$ correspond à la plus petite valeur de $\varepsilon$, soit $p = q = 1$ et l'on a

$$\eta_M = 1 - 6\pi\sqrt{\frac{1}{13}\left(\frac{1}{m^2} + \frac{1}{n^2}\right)}. \tag{18}$$

La vitesse de convergence est donc

$$(19)\qquad v = 6\pi\sqrt{\frac{1}{13}\left(\frac{1}{m^2}+\frac{1}{n^2}\right)}.$$

Pour un domaine carré, on a $m = n$ et

$$(20)\qquad v = \frac{6}{\sqrt{13}}\,\frac{\pi}{2}\sqrt{2} = \sqrt{\frac{72}{13}}\,\frac{\pi}{n} \simeq 2{,}3\,\frac{\pi}{n}.$$

La méthode s'applique aussi à la formule de l'approximation du deuxième ordre

$$(21)\qquad 4\psi(x, y) = \psi(x, y-h) + \psi(x-h, y) + \psi(x+h, y) + \psi(x, y+h).$$

Elle conduit à

$$(22)\qquad \omega = 2\left[1 - \frac{\pi}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{1}{m^2}+\frac{1}{n^2}}\right],$$

$$(23)\qquad \rho_M = \omega_0 - 1$$

et l'on reconnaît les valeurs classiques. On notera que la relation (23) n'est pas satisfaite pour (15) et (17).

Nous avons donné deux exemples d'application de la méthode, mais elle s'applique à de vastes classes de formules où la méthode habituelle est défaillante.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) P. R. Garabedian, *Math. Tables Aids comput.*, 10, 1956, p. 183-185.

(118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

HYDRAULIQUE. — *Similitude des chambres d'équilibre différentielles.*
Note (*) de MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie et **Jacques Dat**.

Les essais sur modèles réduits des chambres d'équilibre ordinaires relèvent d'une technique classique et ne soulèvent aucune difficulté spéciale. Dans la présente Note, les auteurs étudient la similitude des chambres différentielles qui, en raison de leur complexité, nécessite un examen particulier.

Les équations d'une chambre d'équilibre différentielle s'écrivent avec les notations habituelles, l'indice 1 étant affecté à la chambre annulaire, l'indice 2 au puits central :

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + Z_2 \pm CW^2 = 0,$$

$$fW = F_1\frac{dZ_1}{dt} + F_2\frac{dZ_2}{dt} + Q,$$

$$Z_1 - Z_2 \pm kQ_e^2 = 0,$$

$$F_1\frac{dZ_1}{dt} = Qe + ml\,(Z_2 - A)\sqrt{2g(Z_2 - A)}.$$

A représente la cote du seuil déversant de longueur $l$, au-dessus du niveau statique, $Q_e$ le débit et $kQ_e^2$ la perte de charge à travers l'orifice de communication.

Un système d'équations analogue peut être écrit pour le modèle réduit pour lequel les notations deviennent

$$\frac{L'}{L} = \lambda; \qquad \frac{f'}{f} = \varphi; \qquad \frac{F'_1}{F_1} = \Phi_1;$$

$$\frac{F'_2}{F_2} = \Phi_2; \qquad \frac{W'}{W} = \omega; \qquad \frac{Z'_1}{Z_1} = \xi_1;$$

$$\frac{t'}{t} = \tau; \qquad \frac{Z'_2}{Z_2} = \xi_2; \qquad \frac{Q'}{Q} = q;$$

$$\frac{Q'_e}{Q_e} = q_e; \qquad \frac{l'}{l} = \psi; \qquad \frac{C'}{C} = \mu; \qquad \frac{k'}{k} = \eta.$$

Dans la pratique on prend $\xi_1 = \xi_2$, ce qui entraîne $\Phi_1 = \Phi_2$. Par ailleurs, si le puits central de section circulaire est représenté sur le modèle par un puits de section circulaire, on a $\psi = \sqrt{\Phi}$.

On suppose de plus que le coefficient de débit du seuil déversant reste le même sur l'ouvrage réel et sur le modèle réduit. On a alors les relations suivantes :

$$\xi = \eta q_e^2 = \frac{\lambda\omega}{\tau} = \mu\omega^2,$$

$$\varphi\omega = \Phi\frac{\xi}{\tau} = q = q_e = \psi\xi^{\frac{3}{2}} \qquad \left(\text{ou } \sqrt{\Phi} = \xi^{\frac{3}{2}}\right).$$

soit au total onze rapports entre lesquels existent sept relations. On peut

donc choisir arbitrairement quatre rapports (en pratique le choix se porte sur $\lambda$, $\varphi$, $\Phi$, $\psi$, les sept autres s'en déduisant.)

Pour vérifier les lois de la similitude des chambres différentielles nous avons étudié un aménagement donné, à l'aide de la méthode graphique de MM. Bouvard et Molbert (1) pour deux valeurs de la cote A. Puis nous avons construit le modèle réduit correspondant. Nos expériences nous ont rapidement montré tout l'intérêt qui s'attache à conserver la similitude de forme pour le puits central, ce qui entraîne la relation $\psi = \sqrt{\Phi}$.

Les caractéristiques de l'aménagement choisi et du modèle réduit sont les suivantes :

| Caractéristiques de l'aménagement choisi. | Caractéristiques du modèle réduit. | Rapport de similitude. | |
|---|---|---|---|
| $L = 1568$ m | $L' = 31,36$ m | $\lambda = 0,02$ | Rapports de similitude choisis |
| $f = 28,9$ m$^2$ | $f' = 0,0289$ m$^2$ | $\varphi = 0,001$ | |
| $F_1 = 85,5$ » | $F'_1 = 0,02016$ » | $\Phi = 0,000235$ | |
| $F_2 = 56,5$ » | $F'_2 = 0,0133$ » | | |
| $l = 26,63$ m | $l' = 0,41$ m | $\psi = \sqrt{\Phi} = 0,01535$ | |
| $P_0 = 1,568$ m | $P_0 = 0,078$ m | $\xi = 0,05$ | Rapports de similitude calculés en fonction des précédents |
| $R_0 = 60$ m (pr. $Q_0$) | $R'_0 = 3$ m (pr. $Q'_0$) | | |
| $A = 10,60$ m | $A' = 0,53$ m | | |
| $A = 9$ m | $A' = 0,45$ | | |
| $Q_0 = 70$ m$^3$/s | $Q'_0 = 12$ l/s | $q = 0,0001712$<br>$\tau = 0,0686$ | |

La fermeture de la vanne du modèle réduit a été enregistrée : elle s'effectue suivant une loi sensiblement linéaire, dont nous avons fait varier la durée.

Nous avons effectué graphiquement l'étude des manœuvres correspondantes effectuées sur l'ouvrage réel. Nous avons obtenu une excellente concordance entre l'étude graphique de l'ouvrage réel et l'étude expérimentale du modèle réduit, comme le montrent les tableaux I et II correspondant à deux valeurs différentes de A.

La comparaison des résultats a porté sur :

1° le temps $t_1$ séparant le début de la fermeture de l'instant où le plan d'eau atteint le seuil déversant dans le puits central;

2° le temps $t_2$ compris entre le début de la fermeture et le moment où le plan d'eau dans la cheminée annulaire atteint sa cote maximale $Z_{max}$;

3° la durée totale du déversement $\Delta t$;

4° la charge maximale au-dessus du seuil $h_{max}$;

5° la cote maximale $Z_{max}$ atteinte par le plan d'eau dans le puits annulaire pour la valeur $A = 10,6$ m ou bien par les deux plans d'eau confondus pour $A = 9$ m (en effet, dans ces cas, le plan d'eau de la chambre annulaire dépasse le seuil déversant du puits central et les deux plans confondus montent comme dans une chambre ordinaire).

Les enregistrements des mouvements de l'eau dans la chambre différentielle sont obtenus à l'aide de jauges électriques à résistances. La mesure des temps s'obtient en enregistrant simultanément le courant 50 périodes. Une jauge spéciale très sensible étudie le déversement et permet d'obtenir des valeurs très précises de $h_{max}$.

TABLEAU I : A = 10,60 m.

| | Valeurs sur ouvrage réel d'après étude graphique. | Valeurs d'après étude sur modèle réduit. | Échelle. | Équivalence sur ouvrage réel. | Écart (%). |
|---|---|---|---|---|---|
| Temps de fermeture de la vanne... | – | 0,68 s | 0,0686 | 10 s | – |
| $t_1$ | 21 s | 1,46 s | 0,0686 | 21,2 s | < 1 |
| $\Delta t$ | 20,5 s | 1,39 s | 0,0686 | 20,25 s | 1,25 |
| $t_2$ | 46,7 s | 3,18 s | 0,0686 | 46,3 s | 0,85 |
| $h_{max}$ | 0,67 m | 3,25 cm | 0,05 | 0,65 m | 3 |
| $Z_{max}$ | 10 m | 47,1 cm | 0,05 | 9,42 m | 5,8 |

TABLEAU II : A = 9 m.

| | Valeurs sur ouvrage réel d'après étude graphique. | Valeurs d'après étude sur modèle réduit. | Échelle. | Équivalence sur ouvrage réel. | Écart (%). |
|---|---|---|---|---|---|
| Temps de fermeture de la vanne... | – | 0,68 s | 0,0686 | 10 s | – |
| $t_1$ | 18,25 s | 1,245 s | 0,0686 | 18,15 s | 0,6 |
| $\Delta t$ | 45,65 s | 3,09 s | 0,0686 | 45,1 s | 1,2 |
| $t_2$ | 48,75 s | 3,32 s | 0,0686 | 48,4 s | 0,75 |
| $h_{max}$ | 0,70 m | 3,55 cm | 0,05 | 0,71 m | 1,4 |
| $Z_{max}$ | 10,48 m | 50,58 cm | 0,05 | 10,116 m | 3,6 |

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) *Houille blanche*, septembre-octobre 1950.

MÉCANIQUE. — *Sur les perturbations rapidement oscillantes d'un système dynamique à stabilité asymptotique.* Note (*) de M. **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

On indique une classe de perturbations rapidement oscillantes qui laissent à un mouvement la stabilité asymptotique à $\varepsilon$ près, pourvu qu'il jouisse de la stabilité asymptotique uniforme en l'absence de perturbation.

Soit un système dynamique

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, \ldots, x_n, t) \qquad (i = 1, \ldots, n) \tag{1}$$

qui possède la solution $x_1 = \ldots = x_n = 0$ asymptotiquement stable *uniformément* par rapport à l'instant initial $t_0 > 0$ et aux données initiales $x_0$ prises dans un domaine $\| x \|_2 = (x_1^2 + \ldots + x_n^2)^{1/2} < H$. Nous supposerons qu'il existe $G > H$ tel que les fonctions $X_i$ soient continues dans le domaine $\| x \|_2 \leqq G$, uniformément par rapport à $t > 0$.

On a vu dans une Note récente [1] que la solution $x = 0$ reste asymptotiquement stable à $\varepsilon$ près si le système est soumis à des perturbations presque tout le temps bornées. Je voudrais établir ici la même propriété pour un autre type de perturbations qui se rencontre dans bien des cas.

Soit donc le système perturbé

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, \ldots, x_n, t) + R_i(x_1, \ldots, x_n, t) \qquad (i = 1, \ldots, n) \tag{2}$$

dont nous supposerons qu'il possède pour tout $t_0 > 0$ et $\| x_0 \|_2 < H$ une solution continue $x(x_0, t_0, t)$ prolongeable pour tout $t > 0$ tant que $x(x_0, t_0, t) \|_2 < H$. Nous supposerons l'existence d'un nombre $\omega$ tel quel

$$| R_i(x_1, \ldots, x_n, t) | < \omega \qquad \text{pour} \quad \| x \|_2 \leqq H, \quad t > 0, \tag{3}$$

et d'une fonction continue $\varphi(y)$ telle que $\varphi(y) \geqq 0$, $\varphi(0) = 0$ et

$$| R_i(x, t) - R_i(x', t) | \leqq \varphi(\| x - x' \|_2) \qquad (i = 1, \ldots, n). \tag{4}$$

Nous supposerons enfin que les $R_i$ sont des fonctions intégrables de $t$ et qu'il existe un nombre fini $\tau$ tel que, pour des valeurs fixes quelconques $x'_1, \ldots, x'_n, t'$, chacune des fonctions

$$S_i(t', t) = \int_{t'}^{t} R_i(x'_1, \ldots, x'_n, \theta)\, d\theta \qquad (i = 1, \ldots, n) \tag{5}$$

s'annule au moins une fois dans tout intervalle de temps de longueur $\tau$.

Montrons d'abord qu'*étant donné* $\varepsilon < H$, *et si grand que soit* $\omega$, *on peut trouver des nombres* $\delta$ *et* $\tau$ *assez petits pour qu'on ait, pour toute solution de* (2), $\| x(x_0, t_0, t) \|_2 < \varepsilon$ *pourvu que* $\| x_0 \|_2 \leqq \delta$ *et quel que soit* $t_0 > 0$.

Des hypothèses faites sur le système (1), on déduit, l'existence, pour $\|x\|_2 < H$, d'une fonction de Liapounov $V(x_1, \ldots, x_n, t)$ à dérivées partielles bornées uniformément par rapport au temps. Il existe donc N tel que

$$(6)\quad \left|\frac{\partial V}{\partial x_i}\right| < N, \quad \left|\frac{\partial V}{\partial t}\right| < N, \quad \left|\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial t}\right| < N, \quad \left|\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right| < N \quad \text{pour } \|x\|_2 < H.$$

Cette fonction V est définie positive et sa dérivée entraînée le long des trajectoires de (1) est définie négative, si bien qu'il existe des fonctions continues $W(x_1, \ldots, x_n)$ et $W'(x_1, \ldots, x_n)$ telles que

$$(7)\quad V(x_1, \ldots, x_n, t) \geqq W(x_1, \ldots, x_n) > 0 \quad \text{pour } x \neq 0,$$

$$(8)\quad \left(\frac{dV}{dt}\right)_1 = \frac{\partial V}{\partial t} + \sum_i X_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \leqq -W'(x_1, \ldots, x_n) < 0 \quad \text{pour } x \neq 0,$$

$$(9)\quad V(0, \ldots, 0, t) = W(0, \ldots, 0) = W'(0, \ldots, 0) = 0.$$

D'après les hypothèses faites sur le système perturbé (2), ses solutions $x(x_0, t_0, t)$ seront dérivables pour *presque toutes* les valeurs de $t$ et leur dérivée sera alors égale à $X(x, t) + R(x, t)$ (théorème de Caratheodory). Donc, pour presque toute valeur de $t$, la dérivée de la fonction V du système (1) le long des trajectoires du système (2) sera

$$(10)\quad \left(\frac{dV}{dt}\right)_2 = \frac{\partial V}{\partial t} + \sum_i (X_i + R_i) \frac{\partial V}{\partial x_i} = \left(\frac{dV}{dt}\right)_1 + \sum_i R_i \frac{\partial V}{\partial x_i}.$$

Soit un arc de trajectoire situé, entre les instants $t_1$ et $t$, sur un compact $\Gamma$ ne contenant pas l'origine et

$$l' = \min W'(x_1, \ldots, x_n) \quad \text{pour } x \in \Gamma.$$

Nous aurons, d'après (8) et (10),

$$(11)\quad V(t) = V(t_1) + \int_{t_1}^{t} \left(\frac{dV}{d\theta}\right)_2 d\theta \leqq V(t_1) - l'(t - t_1) + \int_{t_1}^{t} \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} R_i \, d\theta.$$

Remarquons d'abord que, d'après (3), (6) et (11), on a

$$(12)\quad \left|\int_{t'}^{t''} \frac{\partial V}{\partial x_i} R_i \, d\theta\right| < N\omega\tau \quad \text{si } t'' \leqq t' + \tau$$

$$(13)\quad V(t) < V(t_1) + nN\omega\tau \quad \text{si } t \leqq t_1 + \tau.$$

Supposons maintenant que $t > t_1 + \tau$. Alors, entre $t_1$ et $t$, chaque fonction $S_i(t_1, t)$ possède un ensemble de zéros dont nous pouvons extraire une suite finie $t_1, t_2, \ldots, t_{m_i}$, dépendant *a priori* de $i$ et telle qu'on ait

$$(14)\quad 0 \leqq t - m_i \leqq \tau, \quad t_{k+1} - t_k \leqq \tau \quad (k = 1, \ldots, m_i - 1).$$

Soient $t_k$ et $t_{k+1}$ deux de ces instants successifs. D'après la formule des accroissements finis et du fait que $S_i(t_1, t_k) = S_i(t_1, t_{k+1}) = 0$,

$$\int_{t_k}^{t_{k+1}} \frac{\partial V}{\partial x_i} R_i\, d\theta = \frac{\partial V[x(t_k), t_k]}{\partial x_i} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \{ R_i[x(\theta), \theta] - R_i[x(t_k), \theta] \}\, d\theta$$

$$+ \int_{t_k}^{t_{k+1}} \left\{ \sum_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} (X_j + R_j) + \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial t} \right\}_{\theta'} R_i[x(\theta), \theta](\theta - t_k)\, d\theta, \quad t_k \leqq \theta' \leqq \theta.$$

et il est facile de voir sur cette formule que, d'après (3), (4), (6), (14) et la continuité uniforme des $X_i$, il existe un nombre $\eta$ qui sera aussi petit qu'on voudra pourvu qu'on impose à $\tau$ d'être assez petit, et tel qu'on ait

$$\left| \int_{t_k}^{t_{k+1}} \frac{\partial V}{\partial x_i} R_i\, d\theta \right| < \eta\,(t_{k+1} - t_k)$$

et donc, d'après (12) et (14),

$$\left| \int_{t_1}^{t} \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} R_i\, d\theta \right| < n N \omega \tau + n \eta\,(t - t_1) \qquad \text{pour} \quad t > t_1 + \tau.$$

Il résulte alors de (11) et de cette relation que si $x$ se trouve sur le compact $\Gamma$ que nous avons choisi, on a l'inégalité

$$(15) \qquad V(t) < V(t_1) + n N \omega \tau - (l' - n\eta)(t - t_1) \quad \text{dès que } t > t_1 + \tau.$$

Ceci étant, donnons-nous un nombre $\varepsilon < H$ et posons

$$(16) \qquad l = \min W(x_1, \ldots, x_n) \qquad \text{pour} \quad \| x \|_2 = \varepsilon.$$

D'autre part, d'après (6), (7), (9), on a, pour $\delta < H$,

$$(17) \qquad W(x_1, \ldots, x_n) \leqq V(x_1, \ldots, x_n, t) \leqq \sqrt{n}\, N\, \delta \qquad \text{pour} \quad \| x \|_2 \leqq \delta.$$

Choisissons $\delta$ et $\tau$ tels qu'on ait

$$(18) \qquad \sqrt{n}\, N\, \delta + n N \omega \tau < l$$

[on a alors, d'après (16) et (17), $\delta < \varepsilon$], posons

$$(19) \qquad l' = \min W'(x_1, \ldots, x_n) \qquad \text{pour} \quad \delta \leqq \| x \|_2 \leqq \varepsilon$$

et imposons à $\tau$ la condition supplémentaire d'être assez petit pour que

$$(20) \qquad n\eta \leqq l'.$$

Il est aisé de voir, sous ces conditions, que si $\| x_0 \|_2 \leqq \delta$, et quel que soit $t_0 > 0$, le point $x(x_0, t_0, t)$ dont le mouvement est gouverné par (2) ne sortira pas de la sphère $\| x \|_2 = \varepsilon$. En effet, pour qu'il sorte de cette sphère, il faudrait qu'il existe un instant $t_1 \geqq t_0$ tel qu'on ait $\| x(x_0, t_0, t_1) \|_2 = \delta$ et qu'ensuite $x$ décrive un arc de trajectoire situé sur le compact $\delta \leqq \| x \|_2 \leqq \varepsilon$ et qui aboutisse à un point de la sphère

$\| x \|_2 = \varepsilon$. Mais sur ce compact, on a les relations (13) et (15) avec la définition (19), si bien qu'en vertu de (17), (18) et (20), on a

$$W(x_1, \ldots, x_n) \leqq V(x_1, \ldots, x_n, t) < l \qquad \text{pour} \quad \delta \leqq \| x \|_2 \leqq \varepsilon,$$

et $t \geqq t_1$, ce qui, d'après (16), interdit à $x$ d'atteindre la sphère $\| x \|_2 = \varepsilon$.

C'est ce résultat que, par une voie plus détournée, M. Krassovsky [2] a obtenu. Il avait posé, en outre, sur les fonctions $R_i(x_1, \ldots, x_n, t)$, l'hypothèse qu'elles obéissent à des conditions de Lipschitz en $x$ et que leurs moyennes temporelles sur *tout intervalle de longueur* $\tau$ soient nulles.

Nous allons voir maintenant sous quelles conditions le mouvement $x = 0$ reste *asymptotiquement stable à* $\varepsilon$ *près* malgré les perturbations. Soit, en effet, un nombre $A < H$. Posons

$$(21) \qquad l(A) = \min W(x_1, \ldots, x_n) \qquad \text{pour} \quad \| x \|_2 = A$$

et choisissons un nombre $\lambda < l(A)/N\sqrt{n} \leqq A$.

Soit $\varepsilon < \lambda$, définissons $l$ par la relation (16) et prenons $\delta < l/N\sqrt{n} \leqq \varepsilon$. Nous prendrons maintenant $\tau$ tel qu'on ait simultanément les relations (18) et

$$(22) \qquad \sqrt{n}N\lambda + nN\omega\tau < l(A).$$

Posons enfin

$$(23) \qquad l'(A) = \min W'(x_1, \ldots, x_n) \qquad \text{pour} \quad \delta \leqq \| x \|_2 \leqq A$$

et imposons à $\tau$ la condition supplémentaire d'être assez petit pour que

$$(24) \qquad n\eta < l'(A).$$

Montrons que, *sous ces hypothèses, si* $\| x \|_2 \leqq \lambda$ *et pour tout* $t_0 > 0$, *le point* $x(x_0, t_0, t)$ *dont le mouvement est régi par* (2) *ne sortira pas de la sphère* $\| x \|_2 = A$ *et au bout d'un temps suffisamment long, il entrera dans la sphère* $\| x \|_2 = \varepsilon$ *pour n'en plus sortir.*

En effet, pour tout arc de trajectoire se trouvant sur le compact $\delta \leqq \| x \|_2 \leqq A$ nous aurons (13) et (15) en remplaçant $l'$ par $l'(A)$. Alors, d'après (22), (24) et le théorème précédent, on a $\| x(x_0, t_0, t) \|_2 \leqq A$ si $\| x_0 \|_2 \leqq \lambda$ et pour tout $t_0 > 0$.

D'autre part, le point $x$ ne saurait rester indéfiniment sur le compact $\delta \leqq \| x \|_2 \leqq A$, puisqu'au bout d'un temps supérieur à $\tau$, (15) serait valable avec $l'(A)$, et en vertu de l'inégalité *stricte* (24), $V(t)$ deviendrait négative, contrairement à l'inégalité (7).

Il faudra donc, puisque $\| x \|_2 < A$, qu'il arrive un instant $t'$ pour lequel $\| x(x_0, t_0, t') \|_2 < \delta$, mais alors d'après (13), (15), (18), (23), (24) et le théorème précédent, le point $x$ ne sortira plus de la sphère $\| x \|_2 = \varepsilon$.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) G. Lochak, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1999.
(2) N. N. Krasovskiĭ, *Stability of motion*, Stanford, 1963.

(*Institut Henri Poincaré, Paris*
et *Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'existence de différentes formes de relaxation vibratoire dans le gaz carbonique.* Note (*) de M. **Raymond Brun**, présentée par Henri Villat.

Il a été précédemment constaté [(1), (2)] que lorsqu'on appliquait l'équation de relaxation classique à l'étude d'un écoulement de gaz carbonique à l'aval d'une onde de choc de nombre de Mach $M_s$, cette équation se révélait insuffisante en ce sens qu'à une température ne correspondait pas une seule valeur de la fréquence de relaxation $\Phi$.

Il avait été également constaté qu'il était possible d'obtenir expérimentalement des régimes de quasi-équilibre correspondant à l'excitation successive des différents modes, et donc de conclure à l'existence possible de temps de relaxation nettement différents. Griffith et coll. (3) trouvent que, jusqu'à $M_s = 7{,}5$ seul est atteint, pendant le temps d'écoulement relativement faible à l'aval d'une onde de choc dans un tube à choc, le régime correspondant à l'excitation des modes de liaison seuls (régime 1), le temps de relaxation du deuxième mode serait beaucoup plus long. Johannesen et coll. (1) constatent, eux, que l'équilibre complet entre les trois modes (régime 3) est immédiatement atteint à l'aval de la zone de relaxation : Compte tenu des modes de calcul différents de ces deux auteurs et des régimes différents atteints, les valeurs $\Phi$ de Griffith (1 mode) sont nettement supérieures à celles de Johannesen (3 modes). Ce fait est généralement attribué à la présence d'impuretés (vapeur d'eau) dans le gaz utilisé par Griffith. Cependant nos propres expériences (2) révélaient que pour $M_s < 3{,}5$, seul le premier mode était excité et que pour $3{,}5 < M_s < 5$ il y avait possibilité d'obtenir le régime 1 ou le régime 2, ce dernier avec une probabilité d'autant plus grande que $M_s$ était plus élevé.

Dans cette gamme de nombres de Mach, les résultats bruts obtenus à partir des courbes expérimentales $M = f(x)$ donnaient des temps de relaxation différents pour ces deux régimes (2).

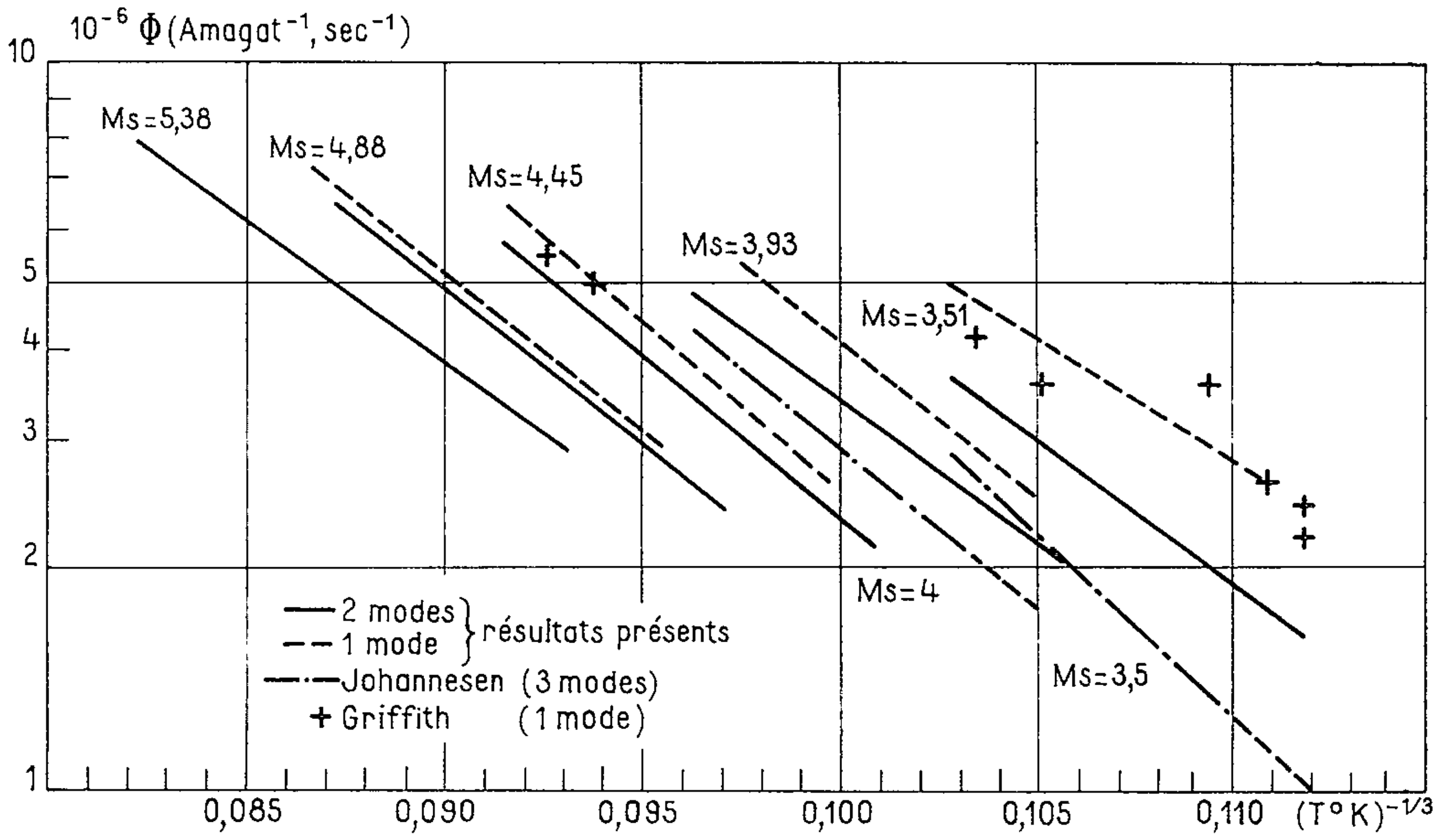
Ces résultats ont été normalisés en supposant une variation exponentielle de M, ce qui semble légitime (2) : Les valeurs de $\Phi$ sont alors données par la figure 1.

Comme on l'avait précédemment remarqué, les segments de droite donnant $\Phi$ pour chaque valeur de $M_s$ ne se recoupent pas, pour chaque régime.

D'autre part, les valeurs de $\Phi$ correspondant au premier régime $\Phi_1$ sont voisines de celles de Griffith, celles correspondant au second régime $\Phi_2$ sont supérieures à celles de Johannesen (régime 3 atteint). Par ailleurs, $\Phi_2 - \Phi_1$ diminue au fur et à mesure que $M_s$ augmente, à partir de $M_s \simeq 3{,}5$, valeur où commence à apparaître le deuxième régime : $\Phi_2 - \Phi_1$ finit

par s'annuler pour $M_s \simeq 5$. On comprend ainsi que la probabilité d'excitation du premier régime seul diminue lorsque $M_s$ augmente.

*En résumé*, il semble donc qu'aux températures intermédiaires des régimes différents puissent exister; il en résulte des temps de relaxation multiples qui finiraient par n'en plus donner qu'un seul aux plus hautes températures, indépendamment du fait de la dépendance de Φ de l'écart à l'équilibre.




Fréquences de relaxation dans le gaz carbonique.

Cet effet pourrait peut-être s'interpréter comme le résultat de la présence ou de l'absence de vapeur d'eau (même en quantité infime) : Dans le premier cas, le régime 1 dont le temps de relaxation est sensible à ces impuretés serait atteint très rapidement et l'excitation du deuxième (et éventuellement du troisième) n'aurait lieu qu'au bout d'un temps $\tau_{12} = 1/\Phi_{12}$ (excitation série), sauf aux températures élevées (influence faible des impuretés) où les deux temps se confondraient. Dans le second cas, deuxième ou troisième régime (équilibre complet) seraient atteints au bout d'un temps de relaxation unique Φ.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) N. H. Johannesen, H. K. Zienkiewicz, P. A. Blythe et J. M. Gerrard, *J. Fluid Mech.*, 13, n° 2, 1962, p. 213.

(2) R. Brun, *J. Mécanique*, 2, n° 3, 1963, p. 341.

(3) N. Griffith, D. Brickl et V. H. Blackman, *Phys. Rev.*, 102, n° 5, 1956, p. 1209

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur la structure du choc lent dans un schéma à deux fluides avec dissipation.* Note (*) de M. **Roger Peyret**, présentée par M. Henri Villat.

Dans cette Note qui fait suite à un travail antérieur [1], on étudie la structure d'un choc lent dans un schéma à deux fluides sujet à une dissipation par effet Joule. On considère aussi le comportement de la solution lorsque les coefficients caractéristiques de l'effet Joule et de l'effet des deux fluides tendent vers zéro.

1. Dans une Note précédente [1], a été étudiée la structure d'un choc lent dans un schéma à deux fluides sans dissipation [$(\sigma\mu)^{-1} = 0$]. Le cas $(\sigma\mu)^{-1} \neq 0$ est maintenant considéré. Rappelons que l'onde de choc est normale à la direction $Ox$ et que l'induction magnétique possède une composante normale constante $B_0$ et une composante tangentielle B. Les notations étant les mêmes qu'en [1] on introduit des grandeurs sans dimension [l'indice $i$ se réfère à l'état amont ($i = 3$) ou à l'état aval ($i = 4$)]

$$u = c_i \bar{u}, \quad \rho = \rho_i \bar{\rho}, \quad p = \rho_i c_i^2 \bar{p}, \quad h = c_i^2 h, \quad B = B_0 \bar{B}, \quad m = \rho_i c_i M_i,$$
$$B_0^2 = \mu \rho_i c_i^2 A_i^2, \quad \beta c_i = \lambda^2, \quad \lambda\zeta = B_0 c_i \bar{\zeta}, \quad x = \lambda \bar{x}, \quad (\sigma\mu)^{-1} = \lambda c_i \bar{\delta}_i.$$

Le système régissant l'écoulement s'écrit alors [1]

$$(1) \quad \begin{cases} \bar{p} = M_i \bar{u} + \dfrac{A_i^2}{2} \bar{B}^2 - \bar{P} = 0, \\ M_i \left( \bar{h} + \dfrac{\bar{u}^2}{2} \right) + \dfrac{A_i^4}{2 M_i} \bar{B}^2 - A_i^2 \bar{E} . \bar{B} + \dfrac{A_i^2}{2} \bar{\zeta} - \bar{C} = 0, \\ \bar{u} \dfrac{d\bar{B}}{d\bar{x}} = \bar{\zeta}, \\ u \dfrac{d\bar{\zeta}}{d\bar{x}} = \bar{E} + \left( u - \dfrac{A_i^2}{M_i} \right) \bar{B} - \bar{\delta}_i \dfrac{\bar{\zeta}}{\bar{u}}. \end{cases}$$

Ce système est presque identique à celui étudié en [2] et [3] avec toutefois cette différence que, dans ces références, $B_0$ étant nul, certains termes n'apparaissent pas et que la grandeur de référence $B_0$ est remplacée par la valeur prise par B dans l'état amont.

2. La structure de ce système fait apparaître une similitude. Supposons que les grandeurs de référence soient celles de l'état amont, le système (1) montre alors qu'une grandeur inconnue quelconque $\bar{Q}$ ne dépendra en fait que des nombres $A_3$, $M_3$, $\bar{\delta}_3$, de la variable $\bar{x}$ (et des constantes de l'écoulement $\bar{P}$, $\bar{C}$, $\bar{E}$). Ainsi, pour des écoulements différents de fluides différents les profils de la structure du choc seront identiques pourvu que $A_3$, $M_3$, $\bar{\delta}_3$ (et $\bar{P}$, $\bar{C}$, $\bar{E}$) soient identiques. Cette similitude est, en particulier, très utile pour étudier le comportement d'un écoulement lorsque, les états amont et aval étant fixés, on fait tendre simultanément $(\sigma\mu)^{-1}$ et $\beta$ vers zéro de

telle façon que le rapport

$$\bar{\delta} = c_3^{\frac{3}{2}} \delta_3 = (\sigma\mu)^{-1} \beta^{-\frac{1}{2}}$$

garde une valeur constante. En effet, connaissant le profil $\bar{Q}(\bar{x}, A_3, M_3, \bar{\delta})$ pour cette valeur $\bar{\delta}$ fixée on aura une même valeur de $\bar{Q}$ : $\bar{Q}' = \bar{Q}''$ pour $\bar{x}' = \bar{x}''$ et $\bar{\delta}' = \bar{\delta}''$. L'état amont étant le même dans les deux cas, l'égalité $\bar{Q}' = \bar{Q}''$ entraîne $Q' = Q''$ (sauf pour $\zeta$) et l'inégalité $\beta' < \beta''$, par exemple, entraîne

$$x' < x'' \quad \text{et} \quad (\sigma'\mu')^{-1} < (\sigma''\mu'')^{-1}.$$

Les deux profils de $Q'$ et $Q''$ se déduisent donc l'un de l'autre (ou encore de celui de $\bar{Q}$) par une affinité le long de l'axe des $x$. Il est ainsi possible d'avoir le profil limite d'une structure de choc lorsque

$$(\sigma\mu)^{-1} \to 0, \qquad \beta \to 0, \qquad \text{avec} \quad \bar{\delta} = \mathrm{C^{te}}.$$

3. Le système (1) possède quatre points singuliers au plus ($S_1$, $S_2$, $S_3$, $S_4$) et les courbes intégrales sont tracées sur une surface dont la description a été rappelée en [1]. Le long d'un arc de courbe intégrale l'entropie spécifique est une fonction croissante de $x$, contrairement au cas $(\sigma\mu)^{-1} = 0$ où elle était constante.

La structure du choc rapide est en fait, à peu de chose près, celle étudiée en [2] et [3]. Seule la structure du choc lent, c'est-à-dire l'étude des courbes intégrales joignant le point $S_3$ au point $S_4$ sera considérée ici. Le comportement des courbes intégrales au voisinage d'un point singulier se fait suivant la méthode habituelle : après avoir linéarisé les équations (1), on cherche des solutions de la forme $\bar{Q} = \bar{Q}^{\star} \exp(\bar{\xi}.\bar{x})$, les valeurs propres $\bar{\xi}$ sont alors les racines de l'équation :

$$M_i^2 u_i^2 (u_i^2 - c_i^2) \bar{\xi}^2 + \bar{\delta}_i u_i^2 (u_i^2 - c_i^2) \bar{\xi} - M_i (u_i^2 - a_i^2)(u_i^2 - \mathcal{A}_i^2) = 0,$$

où $a_i$ et $\mathcal{A}_i$ sont les vitesses de propagation des ondes, lente et rapide.

Notons que le cas $(\sigma\mu)^{-1} = 0$, $\beta \neq 0$ correspond à $\bar{\delta}_i = 0$ et le cas $(\sigma\mu)^{-1} \neq 0$, $\beta = 0$ à $\bar{\delta}_i \neq \infty$.

4. Dans le cas ($a$), $M_3 < 1$, le point $S_3$, qui appartient au feuillet subsonique est toujours un col, tandis que $S_4$, qui appartient au même feuillet, est un foyer aval ou un nœud aval suivant que $\bar{\delta}_4$ est inférieur ou supérieur à une valeur critique $\bar{\delta}_4^{\star}$. Il existe, dans ce cas ($a$), une courbe intégrale unique, continue, issue de $S_3$ et aboutissant en $S_4$. L'écoulement est oscillatoire amorti autour de l'état en $S_4$ lorsque $\bar{\delta}_4 < \bar{\delta}_4^{\star}$. Pour $\bar{\delta}_4 < \bar{\delta}_4^{\star}$, le nombre d'oscillations est fini et devient nul quand $\bar{\delta}_4$ augmente. A la limite $\bar{\delta}_i$ infini, on retrouve le profil de la structure de l'onde de choc du schéma à un fluide avec dissipation par effet Joule.

5. Dans le cas (*b*), $M_3 > 1$, le point $S_3$, qui appartient au feuillet supersonique, est un foyer ou un nœud suivant que $\bar{\delta}_3$ est inférieur ou supérieur à une valeur critique $\bar{\delta}_3^*$; le type de la singularité du point $S_4$, qui appartient au feuillet subsonique, varie de la même façon qu'en (*a*). En $S_3$, les deux valeurs propres sont ou bien complexes à partie réelle négative, ou bien réelles négatives; ce point $S_3$ n'est donc atteint que pour $x \to +\infty$. On ne peut avoir de solution que si l'on admet l'existence d'un sous-choc en $S_3$. Au cours de ce sous-choc (choc de dynamique des gaz) qui fait passer du feuillet supersonique au feuillet subsonique, B et $\zeta$ restent constants, puis l'écoulement est oscillatoire amorti tant que $\bar{\delta}_4 < \bar{\delta}_4^*$, le nombre d'oscillations devenant fini, puis nul lorsque $\bar{\delta}_4 > \bar{\delta}_4^*$. Pour $\bar{\delta}_i$ infini on retrouve la structure du choc lent avec sous-choc en amont déjà rencontrée en magnétodynamique des fluides (schéma à un fluide) ([4]).

La structure du choc lent avec $(\sigma\mu)^{-1} \neq 0$, $\beta \neq 0$ est à rapprocher de celle trouvée en ([1]) [cas $(\sigma\mu)^{-1} = 0$], dans laquelle l'écoulement avec sous-choc en $S_3$ apparaissait comme une possibilité parmi une infinité d'autres, la position du sous-choc restant arbitraire. Ici, la solution est unique.

6. Le schéma à deux fluides considéré ici est une perturbation singulière du schéma à un fluide ($\beta = 0$) qui est lui-même une perturbation singulière du schéma de fluide parfaitement conducteur $[(\sigma\mu)^{-1} = 0]$. Les deux coefficients $(\sigma\mu)^{-1}$ et $\beta$ sont, par ailleurs, de natures physiques différentes : le premier est un coefficient de dissipation, alors que le second ne l'est pas. Il semble donc intéressant d'étudier avec une plus grande précision les deux limites répétées I et II :

$$\lim \mathrm{I} \equiv \lim_{(\sigma\mu)^{-1} \to 0} \left\{ \lim_{\substack{\beta \to 0 \\ (\sigma\mu)^{-1}\ \text{fixé}}} \right\}, \qquad \lim \mathrm{II} \equiv \lim_{\beta \to 0} \left\{ \lim_{\substack{(\sigma\mu)^{-1} \to 0 \\ \beta\ \text{fixé}}} \right\}$$

et, en particulier, leur éventuelle équivalence.

La limite I correspond au cas $\delta = \infty$, et il est facile de voir qu'elle conduit bien au type de discontinuité de choc en fluide parfait, infiniment conducteur, et ceci, dans les cas (*a*) et (*b*).

Pour la limite II, il n'en est pas ainsi. Cette limite correspond au cas où, $\delta$ étant nul, on fait tendre $\beta$ vers zéro. Le cas $\delta = 0$ a été étudié en ([1]) et la similitude signalée précédemment permet d'étudier le comportement des solutions lorsque $\beta \to 0$.

*Cas* (*a*). — Quand $(\sigma\mu)^{-1} = 0$, $\beta \neq 0$, l'écoulement est du type onde solitaire, ou du type onde périodique, qui, lorsque $\beta$ devient nul, ne peut tendre vers la discontinuité de choc en fluide parfaitement conducteur.

*Cas* (*b*). — Quand $(\sigma\mu)^{-1} = 0$, $\beta \neq 0$, l'écoulement avec sous-choc en $S_3$, par exemple, est périodique non amorti autour de l'état en $S_4$. Si l'on fait tendre maintenant $\beta$ vers zéro, l'application de la similitude montre que la période diminue mais que l'amplitude reste constante. Dans ces conditions, il est impossible, qu'à la limite, les quantités tendent vers les valeurs

correspondantes à l'état en $S_4$. Ce résultat est aussi mis en évidence si l'on étudie la déformation des isentropiques (qui sont courbes intégrales dans le cas $\delta = 0$) lorsque $\beta$ tend vers zéro. La projection dans le plan (B, $\zeta$) de l'isentropique centrée sur $S_4$ et passant par $S'_3$, projection de $S_3$ dans le feuillet subsonique, se déforme en s'allongeant dans la direction des $\zeta$; ses deux intersections avec l'axe des B ($B = B_3$ et $B = B' > B_4$) restant fixes. L'amplitude $B' - B_3$ du profil de B, par exemple, reste donc constante.

Ce résultat sur la limite II n'est pas général à tous les types de choc du schéma à deux fluides; en effet, une étude particulière de cette limite dans le cas du choc rapide avec $M_1 > 1$ et $M_2 < 1$, montrerait que la structure obtenue pour $(\sigma\mu)^{-1} = 0$, $\beta \neq 0$, tend bien vers la discontinuité de choc en fluide parfait, infiniment conducteur, quand $\beta \rightarrow 0$.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) R. PEYRET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2973.

(2) P. GERMAIN et SOUBBARAMAYER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1856.

(3) P. GERMAIN, *Cours d'Aérodynamique supérieure*, Paris, 1963.

(4) P. GERMAIN, *Publ. ONERA*, n° 97, 1959.

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur le frottement de glissement d'un alliage léger sur du polytétrafluoroéthylène (PTFE) pur ou chargé à des vitesses rapidement variables* (o *à* 100 km/h). Note (*) de MM. **Pierre Nadal, Michel Lavault, Jean Blouet** et **Robert Courtel**, présentée par M. Albert Caquot.

L'étude a porté sur la détermination du coefficient de frottement d'un alliage léger (AG 5) glissant sous différentes pressions contre du PTFE chargé de graphite, utilisé à l'état de feuilles minces collables. Un tribomètre de conception moderne a permis d'explorer un vaste domaine de vitesses linéaires et de suivre l'évolution correspondante du frottement.

1. *Étude expérimentale.* — Pour les besoins de l'étude particulière entreprise, les pièces frottantes étaient, d'une part un cylindre tournant d'AG 5 (aluminium, 5 % magnésium) de 120 mm de diamètre, d'autre part un patin de même courbure, recouvert d'une couche de caoutchouc spongieux de 6 mm d'épaisseur sur lequel était collé le PTFE.

Pour tous les essais, l'état de surface du cylindre était obtenu par usinage avec le même outil carbure et présentait une rugosité moyenne de 1 μ C.L.A. (Center Line Average).

La machine de frottement, appelée tribomètre, utilisée pour l'étude, avait été conçue et réalisée par l'un d'entre nous en vue de telles études. Il comportait essentiellement :

*a.* Un dispositif d'entraînement de l'arbre, pouvant fournir une puissance de 3 ou 8 kW;

*b.* Un dispositif de chargement permettant de mettre les échantillons au contact de façon progressive ou instantanée, sous une charge pouvant atteindre $\simeq$ 2 000 N.

*c.* Un dispositif de mesure des forces par capteur à jauges au silicium, relié à un enregistreur à deux voies, qui permet d'enregistrer simultanément la vitesse tangentielle de glissement.

Les états de surface des pistes et des patins, après usinage, étaient contrôlés; ces pièces étaient nettoyées soigneusement à l'éther sulfurique avant d'être montées sur le tribomètre avec des précautions excluant toute contamination.

Pour chaque mesure, un couple de surfaces vierges était utilisé. Pour trois pressions moyennes différentes, 1, 2 et 3 bars, on a exploré le domaine des vitesses allant de 0 (détermination du frottement statique) à 30 m/s. L'expérience consistait, après avoir appliqué la charge aux pièces en repos à passer, en une durée donnée (0,2 à 5 s suivant le cas) du repos complet (V = 0) à une vitesse maximale V. Cette vitesse maximale pouvait être maintenue éventuellement jusqu'à grippage ou détérioration du patin. Le coefficient de frottement était enregistré durant toute la durée de l'essai, notamment pendant la période de montée en vitesse.

2. *Résultats.* — Les principaux résultats obtenus dans le cas du PTFE pur sont traduits par les courbes de la figure 1, où l'évolution du coefficient est représentée, pour trois pressions, en fonction de la vitesse : les valeurs retenues étaient celles caractérisant le régime stabilisé après un démarrage rapide, avant tout échauffement excessif.

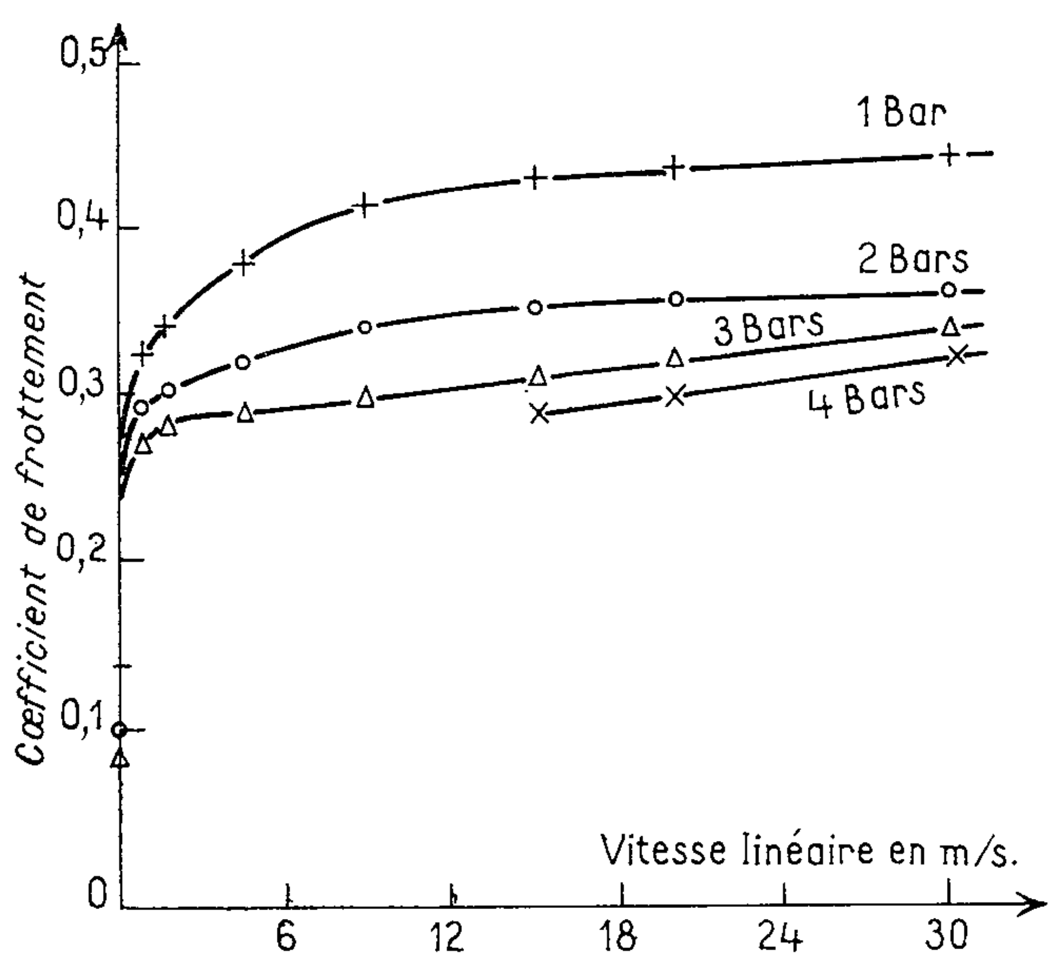



Fig. 1.

Le fait que le coefficient de frottement du PTFE pur croît avec la vitesse, et décroît avec la pression, a été signalé par d'autres expérimentateurs [Bowden (1), Shooter (2) notamment].

Nos résultats sur le PTFE pur sont en bon accord avec l'ensemble des données publiées par Allan et Chapman (3) et tout récemment par Stock (4),

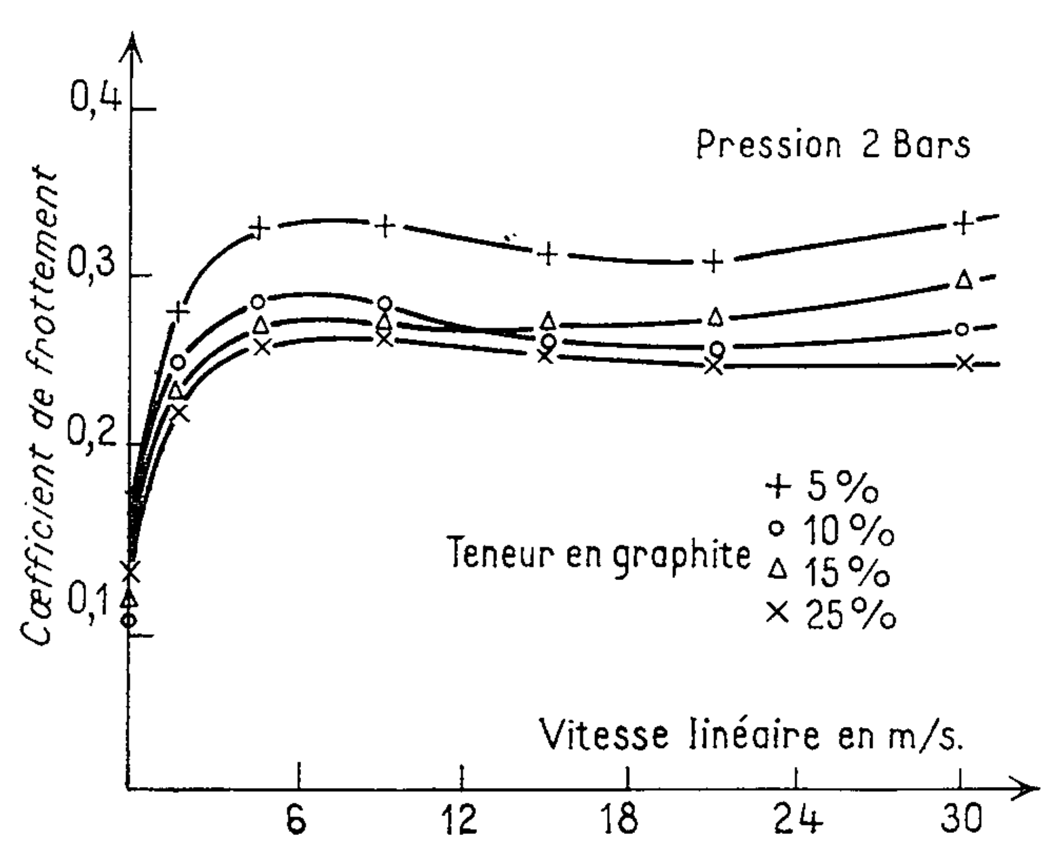



Fig. 2.

cependant les valeurs trouvées par les différents expérimentateurs varient avec les conditions expérimentales : dans la plupart des cas, les aires en contact sont évaluées avec quelque inexactitude, au départ, et l'usure les modifie ensuite de façon incontrôlée, ce qui n'est pas le cas ici.

On a constaté un transfert de PTFE sur la piste en AG 5 dès les premiers instants de frottement, ce qui explique sans doute pourquoi le coefficient de frottement de l'AG 5 sur PTFE est proche de celui du couple PTFE/PTFE.

Pour évaluer, dans les phénomènes d'usure constatés, la part qui revient à l'électrisation statique et à l'échauffement, on a été conduit à étudier le PTFE renforcé par du graphite micronisé extrêmement pur, qui est nettement plus conducteur de l'électricité et de la chaleur.

Pour la pression de deux bars (la seule employée), on a trouvé une diminution du frottement d'environ 30 % à 20 m/s lorsqu'on utilisait du PTFE à 25 % de graphite au lieu de PTFE pur (courbes de la figure 2).

Si les expériences sont menées jusqu'au grippage ou à la rupture du film, on trouve que pour des vitesses de l'ordre de 30 m/s, la durée de vie de l'échantillon graphité est sensiblement décuplée par rapport à celle du PTFE pur.

*Conclusion.* — L'utilisation industrielle du PTFE pur comme agent lubrifiant en conditions sévères étant limitée par ses caractéristiques mécaniques, thermiques et électriques, l'adjonction de charges telles que le graphite micronisé permet d'étendre la limite de ses possibilités lubrifiantes aux grandes vitesses.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) F. P. Bowden et D. Tabor, *The friction Lubrication of Solids*, Oxford, 1954.
(2) K. Shooter et D. Tabor, *Proc. Roy. Soc.*, 9, 1952, p. 661-671.
(3) A. J. G. Allan et F. M. Chapman, *Met in design Eng.*, 10, 1958, p. 106-108.
(4) A. J. Stock, *Lub. Eng.*, 19, n° 8, août 1963, p. 333-337.

(*Laboratoire de l'I.S.M.C.M., Saint-Ouen,*
*Laboratoire de Sud-Aviation, Courbevoie*
et *Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottement,*
*C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur la stabilité d'une chaîne de régulation à modulation de largeur des impulsions à partie continue du premier et du deuxième ordres.* Note (*) de MM. **Yves Sevely** et **Pierre Vidal**, transmise par M. Léopold Escande.

Conditions suffisantes de stabilité asymptotique d'un système échantillonné non linéaire, à modulation de largeur des impulsions, comportant une partie continue du premier ou du deuxième ordre, décrit par ses équations aux différences finies.

*Stabilité d'une chaîne de régulation à modulation de largeur des impulsions à partie continue du premier ordre.* — Le schéma bloc équivalent à la boucle de régulation est représenté sur la figure 1. Le filtre possède la constante de temps $T = RC$. La durée de l'impulsion est à la $n^{\text{ième}}$ séquence d'échantillonnage $T_{i_n} = k|\varepsilon_n|$, le coefficient de proportionnalité $k$ possède une non-linéarité fonction de l'erreur (*fig.* 2). Lorsque l'erreur $\varepsilon$ est telle que $|\varepsilon| > \varepsilon_0$, le système à modulation de largeur se sature ($T_{i_n} = T_e$, $T_e$ période d'échantillonnage); il convient donc d'établir deux équations aux différences finies régissant le système selon son état de saturation.

Posons $D = e^{-T_e/T}$, la supposition $s = 0$ ne modifie en rien les conditions de stabilité.

L'équation aux différences finies du système non saturé s'écrit :

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n D\left[1 - \frac{A}{|\varepsilon_n|}\left( {}^{|\varepsilon_n|} - 1\right)\right] = 0. \tag{1}$$

Si l'erreur est telle que la durée d'échantillonnage devienne constante et égale à $T_e$, l'équation (1) se transforme en

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n D\left[1 - \frac{A}{|\varepsilon_n|}\,\frac{1-D}{D}\right] = 0. \tag{2}$$

Ne nous intéressant qu'à la solution correspondant au système physique (solution continue, unique) et non à l'équation mathématique dans sa généralité, nous pouvons appliquer la condition suffisante de stabilité asymptotique présentée antérieurement ([1]).

Le modulateur n'étant pas saturé, la condition de stabilité asymptotique s'exprime par l'inégalité

$$D\left|1 - \frac{A}{|\varepsilon|}\left(e^{\frac{k}{T}|\varepsilon|} - 1\right)\right| < 1. \tag{3}$$

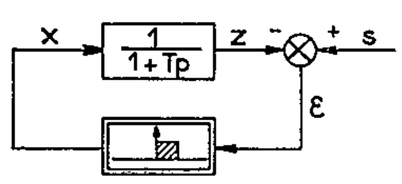
Nous nous bornerons à l'étude du cas $\varepsilon > 0$; les conditions sont identiques si $\varepsilon < 0$. La condition générale de stabilité asymptotique déduite de l'équation (3) s'exprime à l'aide des relations

$$\varepsilon < \varepsilon_1, \qquad \text{avec} \quad e^{\frac{k}{T}\varepsilon_1} = 1 + \varepsilon_1 \frac{1+D}{AD}. \tag{4}$$

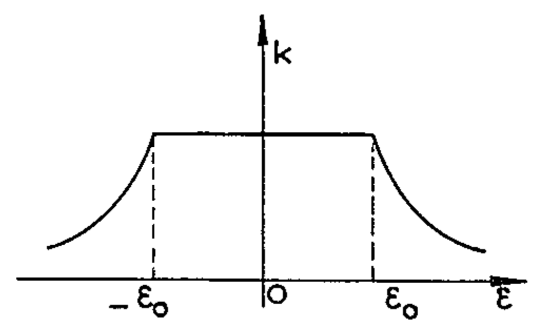
Le modulateur étant saturé [éq. (2)], la condition de stabilité s'écrit

$$\varepsilon > \varepsilon_2 = \mathrm{A}\frac{1-\mathrm{D}}{1+\mathrm{D}}. \tag{5}$$

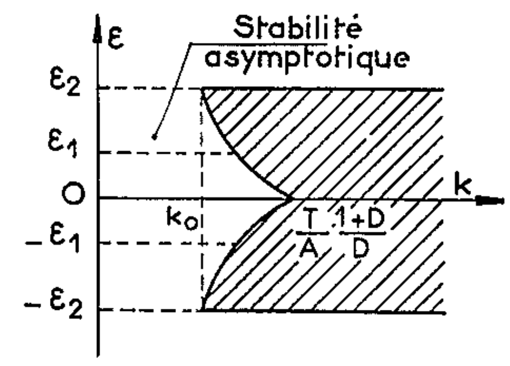
Nous déduisons des conditions (4) et (5) le domaine de stabilité globale asymptotique (*fig.* 3). Le gain $k$ étant fixé, la solution (4) permet de calculer l'écart maximal $\varepsilon_1$ compatible avec la stabilité asymptotique du système.



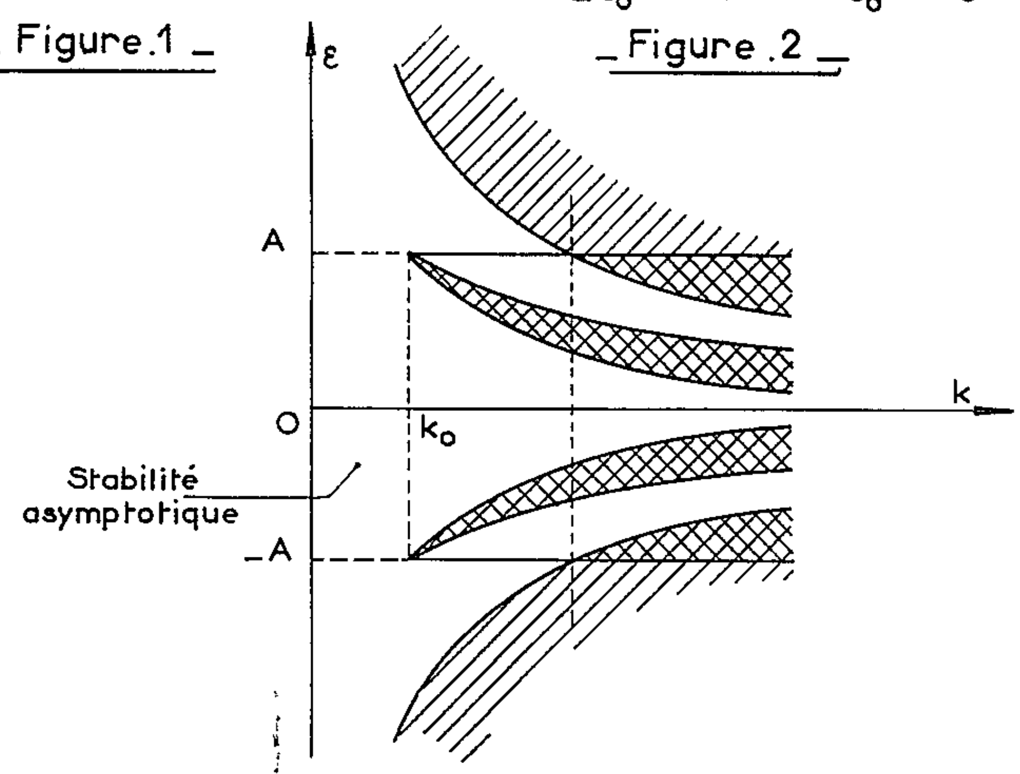

_ Figure.1 _




_ Figure .2 _




_ Figure. 3 _




_ Figure.4 _

L'examen de ces domaines montre que :

— pour $k < k_0 = (1 + \mathrm{D})/(1 - \mathrm{D})\ (\mathrm{T}_e/\mathrm{A})$, il y a stabilité illimitée;

— pour $k > (\mathrm{T}/\mathrm{A})\ (1 + \mathrm{D})/\mathrm{D}$, il y a instabilité;

— pour $k_0 < k < (\mathrm{T}/\mathrm{A})\ (1 + \mathrm{D})/\mathrm{D}$, deux cas peuvent se présenter :

*a.* pour $|\varepsilon| < \varepsilon_1$, l'erreur tend vers zéro, le système étant du premier ordre;

*b.* pour $|\varepsilon| > \varepsilon_1$, l'erreur peut tendre vers une limite finie non nulle ou présenter une oscillation limite.

*Stabilité d'une chaîne de régulation à modulation de largeur des impulsions, à partie continue du deuxième ordre.* — Le schéma bloc de la chaîne de régulation peut être représenté par la figure 1. La seule différence réside en l'accroissement d'une unité de l'ordre de l'organe linéaire.

La réponse à un échelon de hauteur A d'un filtre R, L, C

$$\mathrm{V}(p) = \frac{\mathrm{A}}{p}\,\frac{1}{\mathrm{LC}p^2 + \mathrm{RC}p + 1}$$

peut lors des premiers instants d'établissement de la tension aux bornes du condensateur C se mettre en première approximation sous la forme

$$V(p) = \frac{1}{p^2}\frac{A}{p}\frac{1}{LC}.$$

L'équation aux différences finies régissant le système s'exprime selon l'état de saturation du modulateur au moyen des deux équations suivantes :

$$(6)\qquad \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n\left[-1 + \frac{T_e^2}{2LC} - \frac{Ak^2|\varepsilon_n|}{4L^2C^2}\{2LC - (T_e - k|\varepsilon_n|)^2\}\right] = 0$$

et si $|\varepsilon| > T_e/k$,

$$(7)\qquad \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n\left[-1 + \frac{T_e^2}{2LC} - \frac{A}{2LC}\frac{T_e^2}{|\varepsilon_n|}\right] = 0.$$

Le modulateur n'étant pas saturé, la condition de stabilité asymptotique s'exprime par l'inégalité

$$(8)\qquad \left|-1 + \frac{T_e^2}{2LC} - \frac{Ak^2|\varepsilon|}{4L^2C^2}\{2LC - (T_e - k|\varepsilon|)^2\}\right| < 1.$$

La saturation impose

$$(9)\qquad \varepsilon > A.$$

En supposant $T_e^2 < 2LC$ (ce qui correspond aux cas pratiques), les conditions (8) et (9) permettent de déterminer (*fig.* 4) le domaine de stabilité globale asymptotique.

Sans saturation de l'élément modulateur, le domaine où la stabilité asymptotique n'existe pas est hachuré. La saturation diminue la zone de stabilité non asymptotique ou d'instabilité (zone doublement hachurée).

La valeur maximale du gain $k$ assurant la stabilité illimitée est

$$k_0 = \frac{T_e}{A}.$$

La possibilité d'un gain infini, le système étant stable localement, provient de nos hypothèses simplificatrices, réduisant d'une unité l'ordre de l'équation aux différences finies.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) P. VIDAL et S. WENGRZYN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2781.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse.*)

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution numérique de l'équation de transfert.* Note (*) de M. **Paul Feautrier**, présentée par M. André Lallemand.

Dans une atmosphère plane parallèle, l'équation de transfert du rayonnement peut se mettre sous la forme

$$\mu \frac{d\mathrm{I}(\nu, \mu, x)}{dx} = \chi(\nu, x) \{ \mathrm{I}(\nu, \mu, x) - \mathrm{S}(\nu, x) \}. \tag{1}$$

La fonction source $\mathrm{S}(\nu, x)$ peut, en général, s'écrire

$$\mathrm{S}(\nu, x) = \int_0^\infty p(\nu, \nu', x)\, \bar{\mathrm{I}}(\nu', x)\, d\nu' + \mathrm{R}(\nu, x),$$

$$\bar{\mathrm{I}}(\nu, x) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \mathrm{I}(\nu, \mu, x)\, d\mu.$$

En général, $\chi(\nu, x)$, $p(\nu, \nu', x)$, $\mathrm{S}(\nu, x)$ sont des fonctionnelles de $\bar{\mathrm{I}}(\nu, x)$. Cependant, on peut, à un stade donné d'un processus itératif, les évaluer en fonction de l'approximation précédente pour $\mathrm{I}(\nu, \mu, x)$ et les considérer comme des fonctions connues pour évaluer l'approximation suivante.

Nous introduisons le changement de fonctions inconnues :

$$\mathrm{I}(\nu, \mu, x) = \frac{\mathrm{I}(\nu, \mu, x) + \mathrm{I}(\nu, -\mu, x)}{2},$$

$$\mathrm{F}(\nu, \mu, x) = \frac{\mathrm{I}(\nu, \mu, x) - \mathrm{I}(\nu, -\mu, x)}{2}.$$

Les équations (1) prennent alors la forme

$$\frac{\mu^2}{\chi(\nu, x)} \frac{d}{dx}\left( \frac{1}{\chi(\nu, x)} \frac{d\mathrm{J}(\nu, \mu, x)}{dx} \right) = \mathrm{J}(\nu, \mu, x) - \mathrm{S}(\nu, x),$$

$$\bar{\mathrm{I}}(\nu, x) = \int_0^1 \mathrm{J}(\nu, \mu, x),$$

$$\mathrm{F}(\nu, \mu, x) = \frac{\mu}{\chi(\nu, x)} \frac{d\mathrm{J}(\nu, \mu, x)}{dx}.$$

Les conditions aux limites sont de la forme

$$\alpha_1(\nu, \mu) \frac{d\mathrm{J}(\nu, \mu, x_1)}{dx} + \beta_1(\nu, \mu)\, \mathrm{J}(\nu, \mu, x_1) = \mathrm{S}_1(\nu, \mu),$$

$$\alpha_l(\nu, \mu) \frac{d\mathrm{J}(\nu, \mu, x_l)}{dx} + \beta_l(\nu, \mu)\, \mathrm{J}(\nu, \mu, x_l) = \mathrm{S}_l(\nu, \mu),$$

$x_1$, $x_l$ sont les limites de la couche étudiée; $\alpha_1$, $\beta_1$, $\alpha_l$, $\beta_l$, $S_1$, $S_l$ des fonctions connues. Nous introduisons les formules de quadrature :

$$\text{(II)} \qquad \left\{ \begin{array}{l} \displaystyle\int_0^1 f(\mu)\, d\mu \simeq \sum_{k=1}^{m} h_k f(\mu_k), \\ \displaystyle\int_0^\infty g(\nu)\, d\nu \simeq \sum_{1=j}^{n} \varpi_j g(\nu_j). \end{array} \right.$$

Le système (II) se réduit à un système d'un nombre fini d'équations différentielles couplées.

Soit $\{ x_i \}$ $i = 1, l$ une division de $[x_1, x_l]$. Notons pour abréger

$$\chi_l = \chi(\nu_l, \nu), \qquad J_i = J(x_i, \nu, \mu).$$

Introduisons une formule de dérivation approchée :

$$\text{(III)} \quad \frac{1}{\chi}\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\chi}\frac{dJ}{dx}\right) = \frac{d^2 J}{d\tau^2} \simeq 8\,\frac{\dfrac{J_{l+1} - J_l}{(\chi_{l+1} + \chi_l)\,(x_{l+1} - x_l)} - \dfrac{J_l - J_{l-1}}{(\chi_l + \chi_{l-1})\,(x_l - x_{l-1})}}{(\chi_{l+1} + \chi_l)\,(x_{l+1} - x_l) + (\chi_l + \chi_{l-1})\,(x_l - x_{l-1})}.$$

Évaluons de même les dérivées dans (III) à l'aide de formules du type :

$$\left(\frac{dJ}{dx}\right)_1 = \frac{J_2 - J_1}{x_2 - x_1}.$$

La résolution du système différentiel et de ses conditions aux limites est alors ramenée à celui d'un système linéaire à $n \times m \times l$ inconnues et $n \times m \times l$ équations. En regroupant dans chaque équation les termes relatifs à chaque profondeur $x_i$, on met ce système sous la forme

$$\text{(IV)} \qquad -A_i \vec{J}_{i-1} + B_i \vec{J}_i - C_i \vec{J}_{i+1} = \vec{S}_i,$$

ou $\vec{J}_i$ est le vecteur à $nm$ composantes

$$(\vec{J}_i)_{jk} = J(x_i, \nu_j, \mu_k),$$

de même

$$(\vec{S}_i)_{jk} = S(x_i, \nu_j),$$

$A_i$, $B_i$, $C_i$ sont des matrices $nm \times nm$ dont les coefficients sont faciles à évaluer. On notera que pour $i = 1$ et $i = l$ les matrices A, B, C sont particulières. On a, par exemple,

$$A_1 = 0, \qquad C_l = 0.$$

On résoud le système (IV) en tirant avantage de sa structure tridiagonale

par bloc à l'aide des formules

$$\vec{v}_1 = B_1^{-1}\vec{S}_1, \qquad D_1 = B_1^{-1}C_1,$$
$$\vec{v}_i = (B_i - A_i D_{i-1})^{-1}\vec{S}_i, \qquad D_i = (B_i - A_i D_{i-1})^{-1} C_i \qquad (i = 2, l),$$
$$\vec{J}_l = \vec{v}_l,$$
$$\vec{J}_i = \vec{v}_i + D_i \vec{J}_{i+1} \qquad (i = l - 1, 1).$$

Ces formules sont un cas particulier de la méthode d'élimination de Gauss par réduction à la forme triangulaire inférieure.

*Cas des modèles à flux constant.* — Dans ce cas,

$$\chi(\nu, x) = \varkappa(\nu, x) + \sigma(x),$$
$$p(\nu, \nu', x) = \frac{\varkappa(\nu, x)\, B(\nu, x)\, \varkappa(\nu', x)}{\varkappa(\nu, x)\int_0^\infty B(\nu'', T)\, \varkappa(\nu'', x)\, d\nu''} + \frac{\sigma(x)}{\chi(\nu, x)}\delta(\nu - \nu'),$$

$B(\nu, T)$ est la fonction de Planck, le paramètre T (température) étant fixé par la condition

$$\text{(V)} \qquad \int_0^\infty \varkappa(\nu, x)\, B(\nu, T)\, d\nu = \int_0^\infty \varkappa(\nu, x)\, \bar{I}(\nu, x)\, d\nu,$$

$\delta(\nu - \nu')$ est la distribution de Dirac.

$\varkappa(\nu, x)$ et $\sigma(x)$ sont les coefficients d'absorption relatifs respectivement à l'absorption pure et à la diffusion par les électrons libres.

On prend pour conditions aux limites :

$$\frac{\mu}{\chi(\nu, 0)} \frac{dJ(\nu, \mu, 0)}{dx} - J(\nu, \mu, 0) = 0,$$
$$J(\nu, \mu, x_l) = B(\nu, T_l),$$

$T_l$ étant un paramètre du modèle étudié.

Les premiers essais de résolution, utilisant un coefficient schématique, ont montré que l'itération (V) converge rapidement.

*Étude des écarts à l'équilibre thermodynamique local dans les raies.* — Ce problème conduit à une équation de transfert de la forme (I). La méthode de résolution exposée ici a été appliquée par Yvette Cuny; les résultats de ce travail sont exposés dans une autre Note [1].

(*) Séance du 9 mars 1964.

[1] YVETTE CUNY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3192

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Détermination de la fonction source d'une raie spectrale formée par un atome hors de l'équilibre thermodynamique.* Note (*) de Mlle YVETTE CUNY, présentée par M. André Lallemand.

Nous avons utilisé, pour résoudre l'équation de transfert du rayonnement, la méthode d'intégration numérique indiquée par P. Feautrier dans une Note précédente [1],

$$\mu \frac{dI}{dx}(\nu, x, \mu) = \chi(\nu, x)\,[I(\nu, x, \mu) - S(\nu, x)].$$

Si les profils d'absorption et d'émission sont identiques, la fonction source due à l'atome est [2]

$$S_r(x) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\frac{b_L}{b_U} e^{\chi_{LU}} - 1}.$$

Les équations d'équilibre statistique exprimant la constance de la population des niveaux en fonction du temps donnent $b_L/b_U$ en fonction du champ de rayonnement dans la raie

$$S_r(x) = \frac{\int \bar{I}(\nu, x)\,\varphi(\nu, x)\,d\nu + N(x)}{1 + D(x)},$$

$$\varphi(\nu, x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Delta\nu_D(x)} e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D(x)}\right)^2}, \qquad \chi(\nu, x) = e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D(x)}\right)^2} + \frac{dx_c}{dx},$$

$x_c$ est la profondeur optique continue;
$x$ est la profondeur optique au centre de la raie,

$$S(\nu, x) = \frac{S_r(x) + \frac{dx_c}{dx} B(\nu, T)}{1 + \frac{dx_c}{dx}}.$$

$B(\nu, T)$ est la fonction de Planck.

Les conditions aux limites sont les mêmes que pour les modèles à flux constant. En particulier,

$$J(\nu, \mu, x_l) = \frac{I(\nu, \mu, x_l) + I(\nu, -\mu, x_l)}{2} = \frac{N(x_l)}{D(x_l)} \sim B(\nu, T_l).$$

A. Nous avons traité le cas d'un atome à deux niveaux placé dans une atmosphère à paramètres indépendants de la profondeur, afin de comparer la solution obtenue par intégration numérique $S_r$ à la solution analytique $\Sigma_r$,

$D = \varepsilon$, terme de collision;
$N = \varepsilon B$.

Le tableau I donne les valeurs numériques de $S_r$, $\Sigma$ et

$$\Delta(x) = 1 - \frac{\int \bar{I}(\nu, x)\, \varphi(\nu, x)\, d\nu}{S_r(x)}$$

obtenues pour un certain nombre de profondeurs optiques (une valeur sur six de l'intégration numérique) dans le cas où

$$\varepsilon = 10^{-3}, \quad B = 1, \quad x_c = 0;$$

Nombre de points sur le profil : 6; $n = 3$;
Nombre de valeurs de $\mu$ : $m = 2$.

TABLEAU I.

| $x$. | | $\Delta$. | | $S_r$. | | $\Sigma_r$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | 3,029 | (−2) | 3,196 | (−2) | 3,161 | (−2) |
| 1,489 | (−2) | 2,958 | | 3,270 | | 3,234 | |
| 6,464 | | 2,750 | | 3,509 | | 3,470 | |
| 2,138 | (−1) | 2,311 | | 4,146 | | 4,099 | |
| 6,588 | | 1,676 | | 5,632 | | 5,568 | |
| 1,969 | (0) | 1,036 | | 8,805 | | 8,706 | |
| 5,823 | | 5,504 | (−3) | 1,537 | (−1) | 1,521 | (−1) |
| 1,728 | (1) | 2,594 | | 2,782 | | 2,753 | |
| 5,174 | | 1,195 | | 4,556 | | 4,516 | |
| 1,552 | (2) | 5,760 | (−4) | 6,345 | | 6,309 | |
| 4,582 | | 1,878 | | 8,418 | | 8,397 | |
| 1,250 | (3) | 1,997 | (−5) | 9,804 | | 9,799 | |
| 3,890 | | 9,721 | (−8) | 9,999 | | 9,999 | |
| 9,600 | | −1,167 | (−7) | 1,000 | (0) | 1,000 | (0) |
| 1,260 | (4) | −1,167 | (−7) | 1,000 | (0) | 1,000 | (0) |

L'écart relatif entre $S_r$ et $\Sigma_r$ est de l'ordre de $10^{-2}$. Pour $\varepsilon > 10^{-3}$, l'accord est meilleur. Pour $\varepsilon \lesssim 10^{-4}$ il sera nécessaire d'améliorer la précision des calculs.

B. Nous avons également appliqué la méthode à l'atome d'hydrogène à quatre niveaux et un continuum avec résolution du transfert pour les raies $H_\alpha$, $H_\beta$, $P_\alpha$ afin de tester la rapidité de la convergence de la méthode itérative utilisée.

Les équations d'équilibre statistique ont été établies avec comme inconnues $b$, et les termes de rayonnement y figurent par l'intermédiaire des fonctions $\Delta$,

$$S_r = \frac{N}{D + \Delta}.$$

Chaque itération comprend :

1° la détermination des fonctions sources $S_r$ des raies à partir des équations d'équilibre statistique avec pour les termes $\Delta$ les valeurs obtenues au cours de l'itération précédente ($\Delta = 0$ pour la première itération);

2° pour chaque raie prise dans l'ordre $H_\alpha$, $H_\beta$, $P_\alpha$ :

— la détermination des fonctions N $(x)$ et D $(x)$, ce qui nécessite la résolution des équations d'équilibre statistique pour deux valeurs arbitraires du terme $\Delta$ correspondant;

— la résolution du transfert, d'où les valeurs $S'_r$ et $\Delta(x)$;

— le report des valeurs $\Delta(x)$ dans les équations d'équilibre statistique.

Le tableau II donne les valeurs à l'origine $(x = 0)$ des fonctions sources $S_r$ et $S'_r$ obtenues au cours des itérations successives.

TABLEAU II.

| Numéro d'itération. | | $H_\alpha$. | $H_\beta$. | $P_\alpha$. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $S_r$........... | 3,3483 (−5) | 1,8802 (−5) | 1,8233 (−5) |
| | $S'_r$........... | 1,6397 (−6) | 2,3836 (−6) | 7,2554 (−6) |
| 2 | $S_r$........... | 2,0215 | 5,3409 (−7) | 7,2554 (−6) |
| | $S'_r$........... | 1,6908 | 1,3191 (−6) | 1,1295 (−5) |
| 3 | $S_r$........... | 2,3548 | 9,1344 (−7) | 1,1295 |
| | $S'_r$........... | 1,8229 | 1,1995 (−6) | 1,4856 |
| 4 | $S_r$........... | 2,0084 | 9,7673 (−7) | 1,4856 |
| | $S'_r$........... | 1,8619 | 1,1492 (−6) | 1,6629 |
| 5 | $S_r$........... | 2,0009 | 1,0640 | 1,6629 |
| | $S'_r$........... | 1,8855 | 1,1336 | 1,7785 |
| 6 | $S_r$........... | 1,9299 | 1,0815 | 1,7785 |
| | $S'_r$........... | 1,8933 | 1,1253 | 1,8308 |
| 7 | $S_r$........... | 1,9284 | 1,1050 | 1,8308 |
| | $S'_r$........... | 1,8984 | 1,1225 | 1,8640 |
| 8 | $S_r$........... | 1,9094 | 1,1092 | 1,8640 |
| | $S'_r$........... | 1,9001 | 1,1207 | 1,8786 |
| 9 | $S_r$........... | 1,9096 | 1,1160 | 1,8786 |

Le calcul a été exécuté $(m = 2, n = 3, 147$ profondeurs optiques) par un calculateur I. B. M. 7044 en 35 mn. La durée du calcul pourra être fortement réduite.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Pour les définitions et notations, se reporter à RICHARD N. THOMAS, *Ap. J.*, 125, 1957, p. 260.

(2) P. FEAUTRIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3189.

*(Observatoire de Paris-Meudon.)*

ASTROPHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de deux étoiles très déficientes en métaux.* Note (*) de M[me] **Giusa Cayrel** et M[lle] **Anne-Marie Fringant**, présentée par M. André Lallemand.

Les gradients absolus dans le domaine bleu-violet sont mesurés pour HD 122563 et HD 221170. Corrigés de l'effet de non-résolution des raies (une des interprétations de « blanketing » en anglais) ils donnent une température effective en bon accord avec celle obtenue par J. L. Greenstein pour la première étoile et une température effective un peu plus basse pour la deuxième étoile.

Dans un Mémoire paru en janvier 1963, Greenstein et coll. (1) ont étudié la composition chimique des étoiles HD 122563 et HD 221170. Ces étoiles sont de vieilles géantes de population II, relativement voisines du Soleil. On les croyait sous-naines mais les raies ionisées des métaux, trop intenses pour la couleur très rouge des étoiles, les ont fait reclasser comme géantes.

L'étoile HD 122563 se trouve au voisinage du Pôle galactique et n'est pas rougie. Son type spectral est selon Morgan G 0 et selon Greenstein beaucoup plus avancé, vers les premiers types K. Elle a une grande vitesse spatiale, 245 km/s, et ses raies H et K n'ont pas d'émission. La composition chimique de l'atmosphère de l'étoile a été obtenue par Greenstein à l'aide d'une analyse s'appuyant sur l'approximation monocouche. Le rapport métaux/hydrogène est dans HD 122563, 800 fois plus petit que dans le Soleil.

L'étoile HD 221170 a un rougissement d'environ 0,05 magnitude. Son type spectral est, selon Morgan, G 2 et, selon Greenstein, beaucoup plus avancé, vers les premiers types K; sa vitesse spatiale est de 197km/s. L'abondance des métaux par rapport à l'hydrogène est environ 500 fois plus faible que dans le Soleil.

Il est intéressant de noter que les étoiles pauvres en métaux étudiées jusqu'ici n'étaient pas déficientes par plus d'un facteur 100. A cause de la très grande déficience en métaux, les spectres de ces étoiles ont des raies métalliques relativement faibles. On a donc pensé pouvoir les étudier spectroscopiquement à l'aide de la classification tridimensionnelle de l'Institut d'Astrophysique de Paris, bien qu'elles soient d'un type spectral avancé : en effet, si l'effet de serre est faible, le fond continu n'est pas trop perturbé par les raies malgré la faible dispersion (220 Å/mm à $H_\gamma$) du spectrographe à châssis oscillant Chalonge.

La comparaison des deux étoiles à l'étoile standard *S Monocerotis* est visible sur le diagramme de la figure 1. On remarquera le décrochement au voisinage de $1/\lambda = 2{,}05$. On ne peut pas tirer argument de l'existence du décrochement pour ou contre l'interprétation par une insuffisance

de résolution des raies [Unsöld ([2]), Rozis ([3])], puisque, comme il a déjà été dit, malgré la déficience extrême en métaux, l'intensité des raies métalliques est loin d'être négligeable.

La figure 2 montre les enregistrements microphotométriques de HD 122563 et d'une étoile K 3 III normale. Il est intéressant de voir la grande différence qui existe dans le bleu entre une étoile à abondance solaire et une étoile très déficiente en métaux.

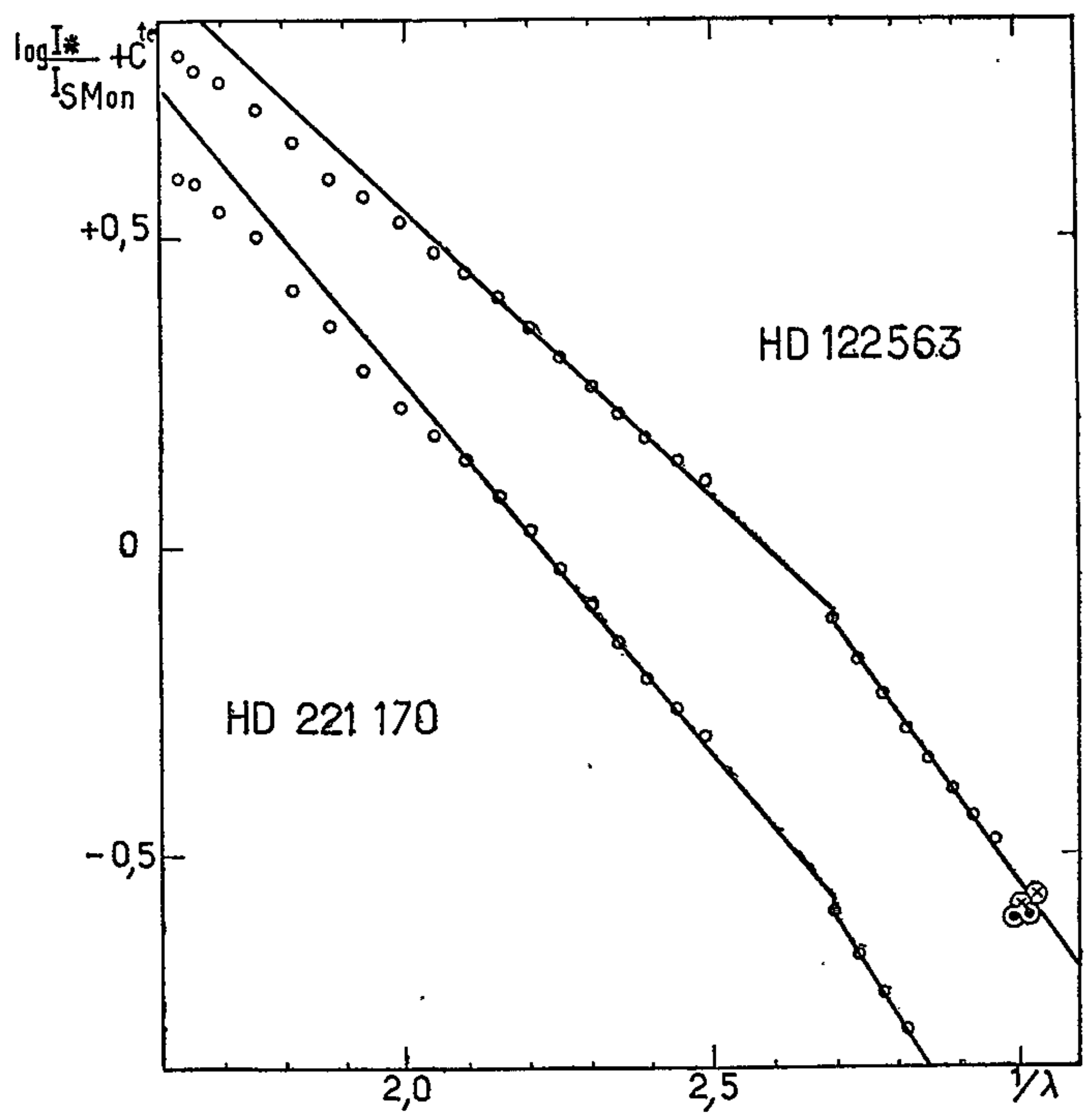



Fig. 1. — Comparaisons des deux étoiles à l'étoile fondamentale *S Monocerotis*.

Les paramètres de classification $\Phi_b$, $\Phi_{uv}$, D sont donnés par le tableau I.

TABLEAU I.

| | $\Phi_b$. | $\Phi_{uv}$. | D. | Nombre de spectres. |
|---|---|---|---|---|
| HD 122563............ | 2,86 | 3,74 | $<0,06$ | 4 |
| HD 221170............ | 3,50 | 4,34 | $<0,06$ | 6 |

Le $\Phi_{uv}$ et la discontinuité de Balmer D sont incertains parce que le tracé du fond continu pour $\lambda < 3\,700$ Å est très perturbé par les raies; mais le tracé du fond continu étant beaucoup plus incertain pour $\lambda < 3\,700$ Å que pour $\lambda > 3\,700$ Å, on peut affirmer que la valeur mesurée de D est certainement plus grande que la valeur réelle.

L'assez grande différence des $\Phi_b$ entre HD 122563 et HD 221170 est un peu surprenante eu égard au résultat de la photométrie en six couleurs ([4]) et au fait que l'analyse détaillée des deux spectres par Greenstein ([1]) conduit à des températures très voisines pour les deux objets.

Admettant que la correction d'effet de non-résolution des raies est, d'après les intensités absolues des raies, la même que celle d'une étoile normale de type F 5, F 6 [5] pour HD 122563 et de type G 0 [3] pour HD 221170, il est possible de déterminer le gradient $\Phi_b$ relatif au continu proprement dit. Nous trouvons donc pour

$$\text{HD 122563 : } \Phi_b = 2,86 - 0,38 = 2,48$$

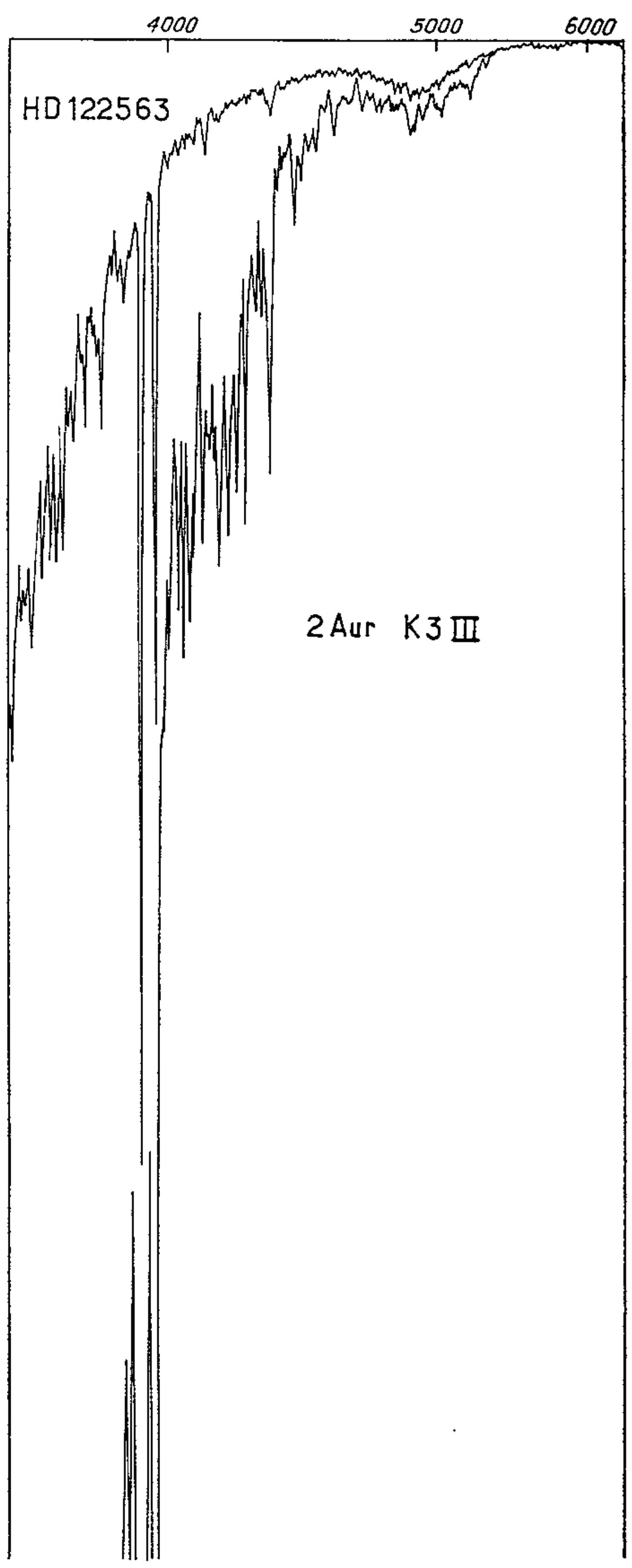



Fig. 2. — Enregistrements microphotométriques de HD 122563 et d'une étoile normale.

correspondant, d'après Cayrel et Jugaku [6], à $\theta_{\rm eff} = 1,20$ en très bon accord avec $\theta_{\rm eff} = 1,20$ trouvé par Greenstein [1], et pour

$$\text{HD 221170 : } \Phi_b = 3,50 - 0,58 - 0,05 = 2,87$$

(correction de 0,05 pour le rougissement interstellaire) correspondant à $\theta_{\rm eff} = 1,44$, en moins bon accord avec $\theta_{\rm eff} = 1,23$ trouvé par Greenstein [1].

Il paraît cependant difficile d'attribuer la différence des $\Phi_b$ à une différence de $\theta_{eff}$ de 0,24, car les indices R-I peu affectés par les raies et généralement bien représentatifs de la température, ne diffèrent que de 0,02 (1).

Une différence de gravité entre les deux étoiles pourrait peut-être expliquer que la diffusion Rayleigh affecte plus fortement le bleu de HD 221170 que celui de HD 122563, mais l'étude des équilibres d'ionisation conduit au contraire à penser que la gravité de la première étoile est plus élevée que celle de la seconde.

Bien entendu, la différence des abondances entre les deux étoiles introduit une différence de couleur à cause des raies non résolues, mais il en a déjà été tenu compte puisque nous avons pris des corrections d'effet de non-résolution des raies différentes pour HD 122563 et HD 221170.

*En conclusion*, la spectrophotométrie du spectre continu met en évidence une différence de gradient dans le bleu entre HD 122563 et HD 221170 dont l'origine est difficile à expliquer en termes de température et de gravité, mais fait plutôt penser à une différence locale du coefficient d'absorption. Par exemple, la longueur d'onde où l'absorption par diffusion Rayleigh devient comparable à l'absorption par l'ion $H^-$ peut ne pas être la même dans les deux étoiles.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) G. WALLERSTEIN, J. L. GREENSTEIN, R. PARKER, H. L. HELFER et L. H. ALLER, *Ap. J.*, 137, 1963, p. 280.

(2) A. UNSÖLD, *Z. Astroph.*, 49, 1960, p. 1.

(3) A. M. ROZIS, *Ann. Astr.*, 25, 1962, p. 434.

(4) WHITFORD et SEARS, non publié.

(5) W. G. MELBOURNE, *Ap. J.*, 133, 1960, p. 101.

(6) R. CAYREL et J. JUGAKU, *Ann. Astr.*, 26, 1963, p. 495.

(*Institut d'Astrophysique, Paris*
et *Observatoire de Haute-Provence*.)

ASTROPHYSIQUE. — *Spectre de la radiosource* 3C-273 *dans le proche infrarouge.* Note (*) de M^me^ **Yvette Andrillat** et M. **Henri Andrillat**, transmise par M. Jean Dufay.

Première observation photographique du spectre rouge de la radiosource 3C-273. La raie $H_\alpha$ est très élargie et très déplacée. Elle est fortuitement superposée à la bande tellurique A de $O_2$.

Au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute Provence, avec le spectrographe à réseau ouvert à *f*/2,4, nous avons obtenu deux spectres de la radiosource 3C-273 dans le proche infrarouge. Les poses étaient de 6 et 16 h sur plaques Kodak 1 N hypersensibilisées. La dispersion du spectrographe est de 230 Å/mm et la fente couvrait une largeur de 60 μ sur la plaque.

M. Schmidt [3] a décrit le spectre entre 3 239 et 6 510 Å. Au-delà, seule l'étude de J. B. Oke [2] a révélé la présence de $H_\alpha$ par l'investigation photoélectrique de 11 zones de 120 Å de large entre 6 000 et 10 250 Å.

Nos spectres et leurs enregistrements microphotométriques montrent nettement l'émission très large et très intense de $H_\alpha$. Par suite de l'important décalage en longueur d'onde, la raie est fortuitement superposée à la bande d'absorption tellurique A de la molécule $O_2$. Nous mesurons le maximum de la raie à 7 586 Å. Le décalage $\Delta\lambda/\lambda$ est 0,156 soit une vitesse de récession de 47 000 km/s et une distance de $470.10^6$ pc, en prenant la constante de Hubble égale à 100 km/s.$10^6$ pc.

La figure 1 montre le spectre le plus posé et son enregistrement microphotométrique. $H_\beta$ et [O III] 5007 Å apparaissent vers les plus courtes longueurs d'onde, hors du domaine d'utilisation habituelle du spectrographe et des plaques 1 N. On remarque aussi une bosse assez nette vers 6 818 Å qui pourrait correspondre à He I 5 876 Å.

Au-delà de $H_\alpha$, on identifie facilement les émissions nombreuses et fines des bandes d'émission des molécules OH et $O_2$ du ciel nocturne. Sur le cliché, ces raies débordent d'ailleurs largement en hauteur le spectre peu élargi de la radiosource.

Avec ce spectrographe, on observe souvent les raies de [N II] à 6 548 et 6 584 Å dans les spectres nébulaires. La première raie se présente comme une inflexion sur l'aile bleue de $H_\alpha$, la seconde comme une pointe nettement séparée. On retrouve ici cette structure : une inflexion à 7 573/6 550 Å et une pointe à 7 618/6 590 Å. Toutefois la présence de la bande d'absorption A peut introduire des accidents reproduisant la structure habituelle et l'examen direct du spectre ne permet pas d'être affirmatif sur la présence de [N II].

Le domaine spectral bleu est plus favorable pour décider de la présence de raies interdites. Au même télescope, avec un spectrographe

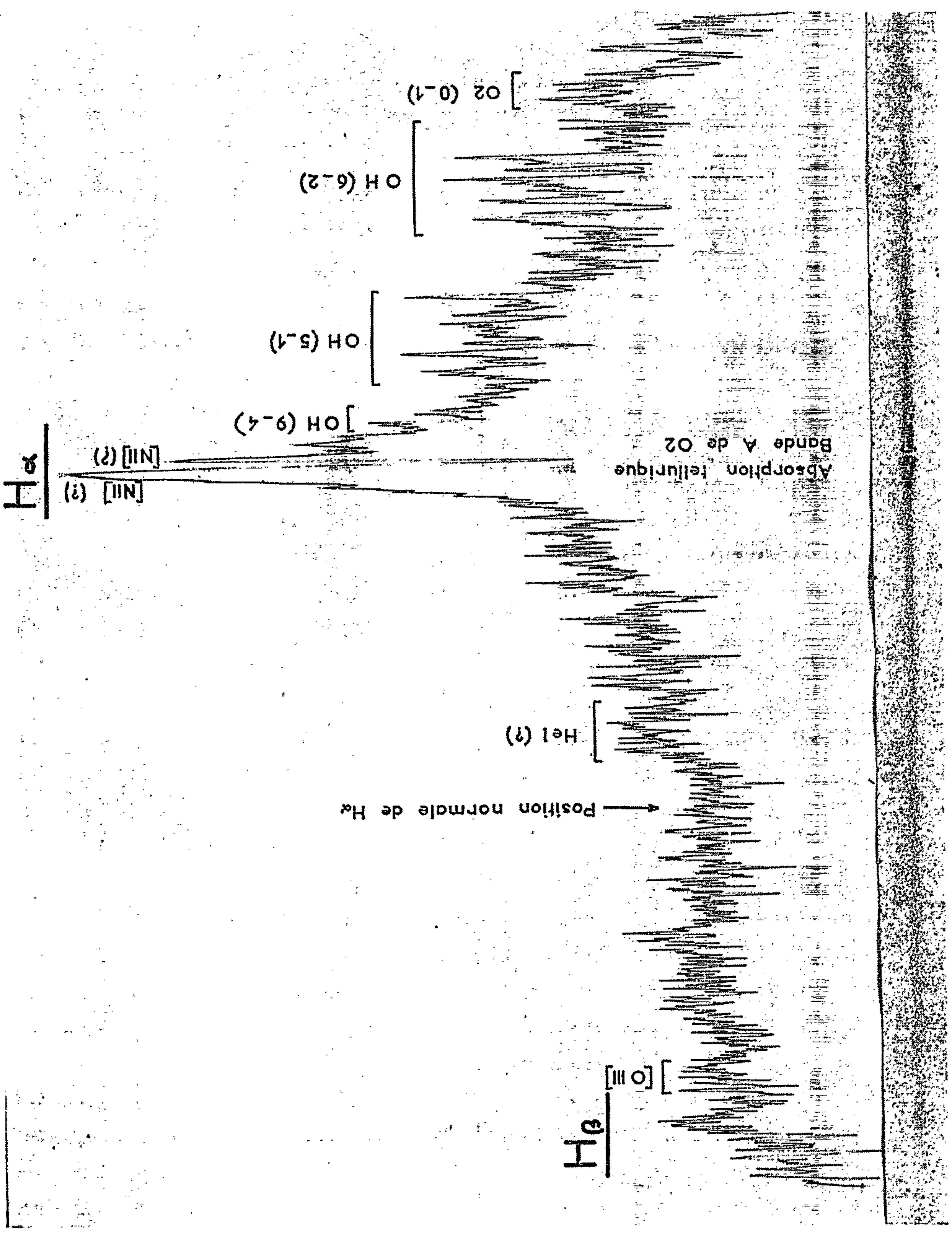



Fig. 1. — Spectre et enregistrement microphotométrique de 3C-273.
Pose de 16 h (plaque 1N hypersensibilisée).

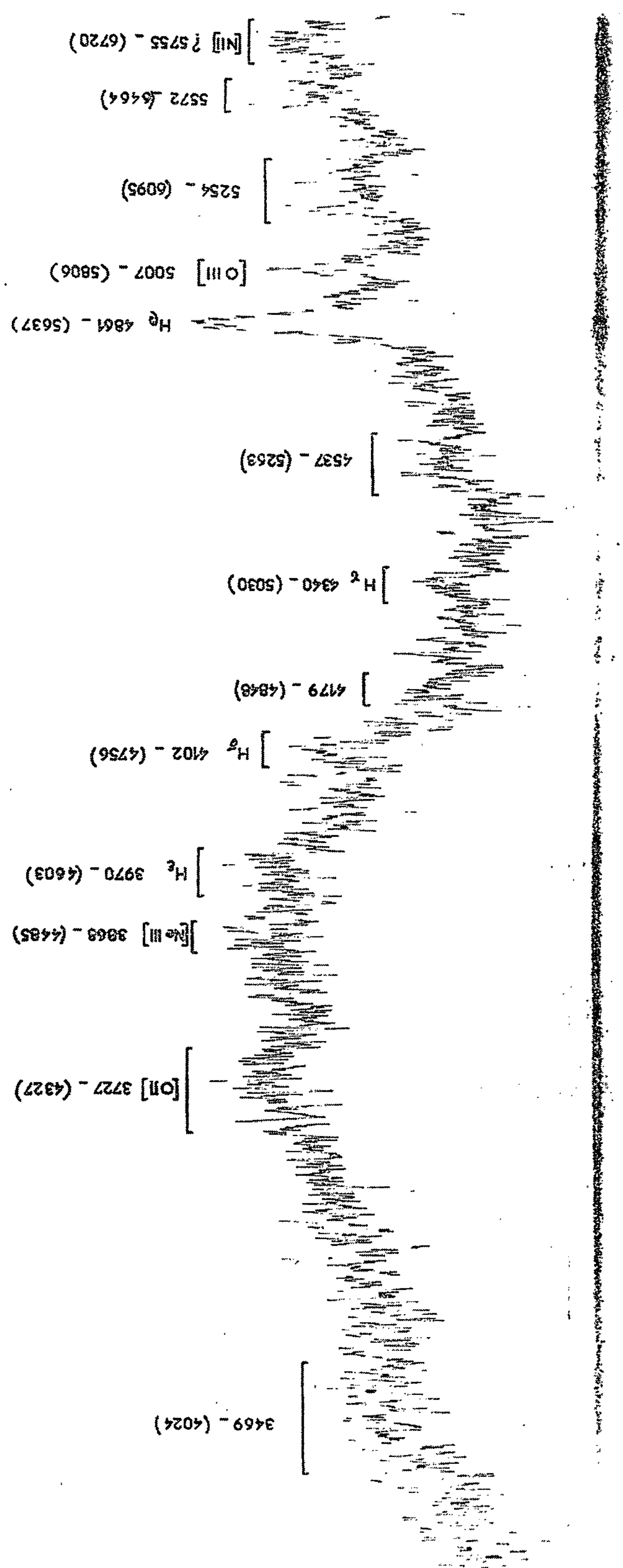



Fig. 2. — Spectre et enregistrement microphotométrique de 3C-273. Pose de 7 h (plaque 103 *a*F).

à un prisme de flint ouvert à $f/3,5$, nous avons obtenu un spectre posé 7 h sur une plaque Kodak 103 *a* F. La figure 2 montre ce spectre et son enregistrement. La plus forte raie, $H_\beta$ 4 861, est mesurée à 5 637 Å. Plus faibles, les raies $H_\gamma$, $H_\delta$, $H_\varepsilon$, très élargies soulèvent le spectre continu à 5 030, 4 756 et 4 603 Å respectivement. La forte émission à droite de $H_\beta$, mesurée à 5 806 Å, correspond bien à [O III] 5 007 Å. Mais [O III] 4959 Å n'est pas visible. Au-delà, on voit trois bosses dans le spectre continu : la plus rouge à 6720 Å pourrait correspondre à [N II] 5755 Å et confirmerait la présence de cet élément dans le complexe de la raie $H_\alpha$ superposée à la bande A.

Les deux autres accidents ont déjà été signalés par Schmidt. Nous mesurons leurs centres à 6 095 et 6 464 Å, soit 5 254 et 5 572 Å. Dans le violet, trois bosses très nettes et très larges à 4485, 4327 et 4024 Å correspondent à 3868, 3730 et 3469 Å. Les deux premières sont [Ne III] 3868 Å [par ailleurs observée dans 3C-48 (1)] et [O II] 3727 et 3729 Å. Si 3469 Å s'identifiait avec [N I] 3466 Å les transitions $^4S$—$^2D$ de cet élément à 5199 et 5201 Å pourraient contribuer à l'émission citée plus haut (6095/5254 Å) qui présente un premier maximum à 6015/5190 Å. Encadrant $H_\gamma$, deux accidents restent inexpliqués : 4848/4179 et 5263/4537 Å Sur ce spectre, la série de Balmer et les raies [O III] 5007, [Ne III] 3868, [O II] 3727 Å fournissent un décalage $\Delta\lambda/\lambda$ égal à 0,160 alors que nous le trouvons égal à 0,156 pour $H_\alpha$. Sans doute n'observe-t-on pas le vrai maximum de cette raie, à cause de la bande A, ce qui rend encore plus incertaine l'identification avec [N II] des accidents signalés ci-dessus.

Ainsi, seule semble indiscutable la présence des raies $H_\alpha$ à $H_\varepsilon$, [O III] 5007, [Ne III] 3868, [O II] 3727 Å.

La largeur des raies de Balmer décroît avec leur intensité par effet photographique sans doute. Nous trouvons à la demi-hauteur : 150 Å pour $H_\alpha$, 50 pour $H_\beta$, 30 pour $H_\gamma$, 25 pour $H_\delta$, et 10 pour $H_\varepsilon$, soit en vitesse d'expansion : 6900, 3100, 2100, 1800, et 800 km/s; mais seule sans doute est significative la valeur trouvée pour $H_\beta$ car $H_\alpha$ est complexe et les autres raies sont trop faibles.

Nous réservons pour une étude ultérieure la mesure de la répartition de l'énergie dans le spectre continu.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J. L. Greenstein et T. A. Matthews, *Nature*, 197, 1963, p. 1041.
(2) J. B. Oke, *Nature*, 197, 1963, p. 1040.
(3) M. Schmidt, *Nature*, 197, 1963, p. 1040.

(*Laboratoire d'Astronomie de la Faculté des Sciences de Montpellier* et *Observatoire de Haute Provence*.)

RELATIVITÉ. — *Sur l'interprétation des relations de choc en magnétohydrodynamique relativiste.* Note (*) de M. **Henri Perrin**, présentée par M. André Lichnerowicz.

L'interprétation des relations de choc dans des repères convenablement choisis, montre que la vitesse du fluide et le champ magnétique peuvent être rendus colinéaires si le vecteur $i^\beta = n_\alpha \dot{H}^{\alpha\beta}$ est orienté dans le temps; le champ magnétique peut être rendu tangentiel à l'onde de choc si $i^\beta$ est orienté dans l'espace; le cas où $i^\beta$ est vecteur nul, est irréductible à l'un des cas précédents.

1. Les équations de la magnétohydrodynamique sont

$$\nabla_\alpha \dot{H}^{\alpha\beta} = 0 \qquad \text{et} \qquad \nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0,$$

où

$$\dot{H}^{\alpha\beta} = \mu(u^\alpha h^\beta - u^\beta h^\alpha) \qquad \text{et} \qquad T^{\alpha\beta} = (\rho + p + \mu |h|^2)\, u^\alpha u^\beta - \left(p + \mu \frac{|h|^2}{2}\right) g^{\alpha\beta} - \mu h^\alpha h^\beta$$

Il résulte d'un travail de Mme Choquet-Bruhat [1] qu'une onde de choc est représentée par une hypersurface S, orientée dans le temps, telle qu'à sa traversée, les quantités $u^\alpha$, $h^\alpha$, $p$, $\rho$ peuvent être discontinues et vérifient les relations de choc

$$\left[ n_\alpha \dot{H}^{\alpha\beta} \right] = 0 \qquad \text{et} \qquad [ n_\alpha T^{\alpha\beta} ] = 0.$$

Posons

$$i^\beta = n_\alpha \dot{H}^{\alpha\beta} = \mu (n_\alpha u^\alpha)\, h^\beta - \mu (n_\alpha h^\alpha)\, u^\beta \qquad \text{et} \qquad \theta^\beta = n_\alpha T^{\alpha\beta}.$$

Il vient

$$\left(\vec{i}\right)^2 = \mu^2 \{ (n_\alpha h^\alpha)^2 - |h|^2 (n_\alpha u^\alpha)^2 \}.$$

On introduira au point $x^\alpha$ de S, un repère orthonormé $\vec{e}_\alpha$ tel que $\vec{e}_1 = \vec{n}$. On a, alors,

$$i^1 = 0, \qquad \theta^1 = (\rho + p + \mu |h|^2)\, (n_\alpha u^\alpha)\, u^1 - \left(p + \mu \frac{|h|^2}{2}\right) n^1 - \mu (n_\alpha h^\alpha)\, h^1$$

et

$$(1) \qquad \begin{cases} i^a = -\mu (n_\beta h^\beta)\, u^a + \mu (n_\beta u^\beta)\, h^a \qquad (a \in \{0, 2, 3\}), \\ \theta^a = (\rho + p + \mu |h|^2)\, (n_\beta u^\beta)\, u^a - \mu (n_\beta h^\beta)\, h^a. \end{cases}$$

Ce dernier système d'équations peut s'écrire sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} i^a \\ \theta^a \end{pmatrix} = (A) \begin{pmatrix} u^a \\ h^a \end{pmatrix}.$$

Le déterminant A associé à la matrice carrée (A)

$$(1.1) \qquad A = \mu^2 (n_\beta h^\beta)^2 - \mu (\rho + p + \mu |h|^2)\, (n_\beta u^\beta)^2 = \left(\vec{i}\right)^2 - \mu (\rho + p)\, (n_\beta u^\beta)^2$$

est le premier membre de l'équation des ondes d'Alfven [1].

On se propose d'interpréter les relations de choc dans des repères orthonormés convenablement choisis. Pour fixer les idées, on se placera dans

le cas d'un espace-temps de Minkowski. Comme S est orientée dans le temps, $\vec{n}$ est spatial. Nous distinguerons trois cas selon que $(\vec{i})^2$ est positif, négatif ou nul.

2. *Premier cas* : $(\vec{i})^2 > 0$. — Prenons le repère $\vec{e}_\alpha$ tel que $\vec{e}_0$ soit porté par $\vec{i}$, $\vec{e}_1$ par $\vec{n}$; $\vec{e}_2$ et $\vec{e}_3$ seront dans le 2-plan spatial, orthogonal au 2-plan $(\vec{n}, \vec{e}_0)$. Dans ce repère, il vient

$$(2.1)\quad [i^0] = \mu[h^1 u^0 - u^1 h^0] = 0 \qquad (i^0 \text{ est la seule composante de } \vec{i} \text{ non nulle}),$$
$$i^t_+ = i^t_- = 0 \qquad (t \in \{2, 3\}).$$

On conviendra d'écrire simplement, sans indice + ou —,

$$i^t = \mu(u^t h^1 - u^1 h^t) = 0.$$

Il en résulte que $u^j$ et $h^j$ sont proportionnels :

$$u^j = kh^j \qquad (j \in \{1, 2, 3\}.$$

D'ailleurs, de l'orthogonalité de $\vec{u}$ et $\vec{h}$, on tire

$$u^0 h^0 = \sum_1^3 u^j h^j = \frac{1}{k}\{(u^0)^2 - 1\}$$

et, par conséquent,

$$\dot{H}^{0j} = \mu(u^0 h^j - u^j h^0) = \mu u^j\left(\frac{u^0}{k} - h^0\right) = \mu\frac{v^j}{k},$$

les $v^j$ étant les composantes du vecteur vitesse ordinaire dans le repère de Galilée correspondant et la vitesse $c$ de la lumière étant prise pour unité. Donc $u^j$ et $h^j$, comme $v^j$ et $\dot{H}^{0j}$ sont proportionnels et cette relation est conservée à travers le choc [choc oblique de Hoffmann et Teller (2)].

Enfin, la discontinuité de $\vec{\theta}$ est nulle, en particulier celle de

$$\theta^t = \{(\rho + p + \mu|h|^2)(u_1)^2 - \mu(h_1)^2\}\frac{u^t}{u_1} = -A\frac{v^t}{v_1} = A\frac{u^0 h^t - u^t h^0}{u^0 h^1 - u^1 h^0}$$

et, en tenant compte de (2.1), on peut écrire

$$(2.2)\qquad [A(u^0 h^t - u^t h^0)] = 0.$$

Dans le cas général où $A_+ \neq 0$ et $A_- \neq 0$, (2.2) est la condition imposée à la discontinuité de $u^0 h^t - u^t h^0 = \dot{H}^{0t}$.

Si $A_+ \neq 0$ et $A_- = 0$ et si l'on admet que $A = 0$ sur S, l'onde de choc coïncide avec l'onde d'Alfven : (2.2) laisse $[u^0 h^t - u^t h^0]$ indéterminé.

Si $A_+ \neq 0$ et $A_- = 0$, (2.2) entraîne $(u^0 h^t - u^t h^0)_+ = 0$; or $(u^0 h^t - u^t h^0)_-$ n'est pas nécessairement nul (« choc créateur »). Le cas $A_+ = 0$ et $A_- \neq 0$ est corrélatif (« choc destructeur »).

Enfin, si $u_\alpha n^\alpha = 0$ et $h_\alpha n^\alpha \neq 0$, on a, d'après (1.1), $A \neq 0$; S est engendrée par les lignes de courant. On a, en particulier

$$[u^0 h^i - u^i h^0] = 0.$$

3. *Deuxième cas* : $(\vec{i})^2 < 0$. — Prenons le repère $\vec{e}_\alpha$ tel que $\vec{e}_1$ soit porté par $\vec{n}$, $\vec{e}_2$ par $\vec{i}$, $\vec{e}_3$ soit orthogonal à $\vec{n}$, $\vec{h}_-$, $\vec{u}_-$. Seule la composante $i^2$ est différente de zéro et il vient $[i^2] = 0$. D'ailleurs, (1.1) montre que $A \neq 0$ : l'onde de choc ne peut pas coïncider avec l'onde d'Alfven et les équations $i^3 = 0$, $\theta^3 = 0$, à déterminant non nul, entraînent $u^3 = h^3 = 0$.

Parmi les composantes $u^0 h^j - u^j h^0$, seule $u^0 h^2 - u^2 h^0 = \text{H}^{02}$ n'est pas nulle [*cf.* (1)].

4. *Troisième cas* : $(\vec{i})^2 = 0$. — $\vec{i}$ étant isotrope, prenons le repère $\vec{e}_\alpha$ tel que $\vec{e}_1$ soit porté par $\vec{n}$, $\vec{e}_3$ soit orthogonal à $\vec{n}$, $\vec{h}_-$, $\vec{u}_-$. Dans le 2-plan temporel, orthogonal au 2-plan $(\vec{e}_1, \vec{e}_3)$, posons $\vec{e}_0$ et $\vec{e}_2$ tels que $i^0 = i^2$ car $\vec{i}$ appartient au 2-plan $(\vec{e}_0, \vec{e}_2)$. Il vient

$$[i^0] = 0; \qquad [i^2] = 0; \qquad i^3 = 0.$$

Si $u_\alpha n^\alpha \neq 0$, (1.1) montre que $A \neq 0$; l'onde de choc ne peut pas coïncider avec l'onde d'Alfven et les équations $i^3 = 0$, $\theta^3 = 0$, à déterminant non nul, entraînent $u^3 = h^3 = 0$.

Si $(u_\alpha n^\alpha)_- = (u_\alpha n^\alpha)_+ = 0$ et $(h_\alpha n^\alpha)_+ = (h_\alpha n^\alpha)_- = 0$, on voit que S est engendrée par les lignes de courant et que $A_+ = A_- = 0$; si, alors, $A = 0$ sur S, on retrouve le cas d'Alfven; $[u']$ et $[h']$ sont encore indéterminés.

5. Interprétons ces résultats en termes de temps et d'espace relativement à un repère propre $R_-$ correspondant à $\vec{u}_-$. Il vient

$$(\vec{i})^2 = \mu^2 \sum_1^3 (h^j n^j)^2 - \mu^2 |h|^2 (n^0)^2 = \mu^2 |h|^2 \sum_1^3 (n^j)^2 \left\{ \frac{\sum_1^3 h^j n^j}{|h|^2 \sum_1^3 (n^j)^2} - \frac{(n^0)^2}{\sum_1^3 (n^j)^2} \right\}.$$

Appelons $\vec{\mathcal{H}}$ le vecteur champ magnétique $h^j$ et $\vec{\text{N}}$ le vecteur normal à l'onde de choc $n^j$. La quantité $(n^0)^2 / \sum_1^3 (n^j)^2 = \text{W}^2/c^2 = w^2$ est le carré de la vitesse de propagation de l'onde de choc par rapport à $R_-$ et $c^2 = 1$. Dans ces conditions on a

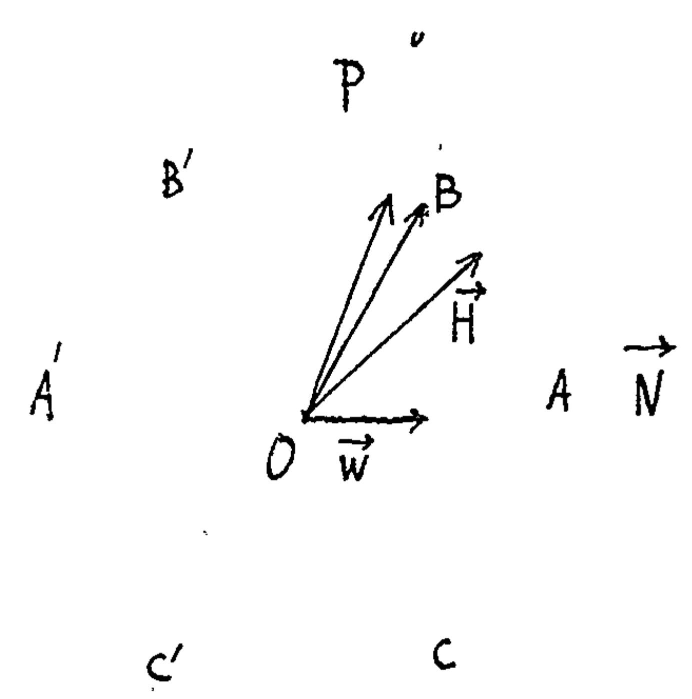
$$(\vec{i})^2 = \mu^2 |h|^2 \sum_1^3 (n^j)^2 \left\{ \cos^2(\vec{\mathcal{H}}, \vec{\text{N}}) - w^2 \right\},$$

—

$\left(\vec{i}\right)^2$ a le signe du dernier facteur. Dans le repère galiléen $Oxyz$, correspondant à $R_-$, représentons (*fig.*), le plan P tangent à l'onde de choc en O, le vecteur $\vec{W}$ porté par $\vec{N}$, le vecteur unitaire $\vec{H}$ porté par $\vec{\mathcal{H}}$ et la sphère de centre O et de rayon unité.

Si $\left(\vec{n}\right)^2 = (n^0)^2 - \sum_1^3 (n^j)^2 < 0$, $w^2$ est inférieur à 1.

$\left(\vec{i}\right)^2$ est positif, négatif ou nul selon que l'extrémité de $\vec{H}$ appartient à l'une des calottes sphériques ABC, A'B'C', à la couronne sphérique BCB'C' ou aux cercles parallèles BC et B'C'.




Les seuls chocs où $\left(\vec{i}\right)^2 > 0$, c'est-à-dire où l'extrémité de $\vec{H}$ appartient à l'une des calottes sphériques, peuvent se ramener par un repère glissant sur l'onde de choc $\left(\vec{e}_1 = \vec{n}\right)$ au cas où $v^j$ est proportionnel à $\overset{*}{H}{}^{0j}$.

Tous les chocs correspondant à la couronne sphérique où $\left(\vec{i}\right)^2 < 0$ peuvent se ramener au cas où $\overset{*}{H}{}^{01} = u^0 h^1 - u^1 h^0 = 0$ (le champ magnétique est tangentiel à l'onde de choc).

Le cas où l'extrémité de $\vec{H}$ appartient à l'un des cercles parallèles est irréductible à l'un des cas précédents.

Si W est petit devant $c$, la couronne sphérique est aplatie sur P; c'est pourquoi, en magnétohydrodynamique classique, la vitesse du fluide et le champ magnétique peuvent toujours être rendus colinéaires dans un repère glissant sur l'onde de choc, le cas où le champ magnétique est tangentiel se présentant comme cas particulier.

(*) Séance du 3 février 1964.


(1) Y. BRUHAT, *Astronautica Acta*, 6, fasc. 6, 1960.
(2) F. DE HOFFMANN et E. TELLER, *Phys. Rev.*, 2e série, 80, 1950, p. 692-703.
(3) H. CABANNES, *Recherches aéronaut.* (Paris), n° 71, 1959, p. 3.



(*Laboratoire de Mécanique rationnelle, Institut de Mathématiques, Faculté des Sciences de Lille.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Séparation conforme des états de spin de la particule de spin maximal* 2. Note (*) de M. **Andrei Popovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les identités ($\mathcal{O}$), ($\mathcal{M}$) valables dans $C_6$ [(1), (2)] pour les tenseurs $p^{\mp}_{ab}$, $\varphi^{\pm}_{ab}$ de L. de Broglie (3) et de Dirac unifiés permettent pour les équations conformes générales covariantes non linéaires (A) (1) de la particule de spin maximal 2, la séparation des états de spin (masses propres $M_{5,6}$ quelconques). Pour $M_5^2 + M_6^2 \neq 0$, la variété non holonome $V_6^4$ (1) se réduit à $V_5^4$ (4).

1. Soient (2) $\gamma_{ab}$, $g_{ik}$ et $G_{ab} \equiv \tilde{\gamma}_{ab}$, $h_{ik}$; $C_{ab}$, $c_{ik}$ les métriques des variétés conformes riemanniennes $C_6$, $C_4$ et riemanniennes de type Vrănceanu $V_6$, $V_4$; $\check{V}_6$, $V_4^*$ ($\partial_a \equiv \partial/\partial x^a$) :

$$
(G)\begin{cases}
(a) & \dfrac{G_{ab}}{\gamma_{ab}} \equiv \dfrac{g_{ik}}{h_{ik}} \equiv \psi; \qquad \dfrac{C_{ab}}{G_{ab}} \equiv \dfrac{c_{ik}}{h_{ik}} \equiv \eta^{-2}; \quad \eta \equiv \mathcal{E}\, e^{i\tau} \qquad (i\tau \equiv k_a x^a;\ \partial_a k_b \equiv 0);\\
(b) & \partial_\lambda \mathcal{E} \equiv \partial_\lambda C_{ab} \equiv 0;\\
(c) & C_{\lambda\mu} \equiv \delta_{\lambda\mu} \qquad (a, b, c = 1, \ldots, 6;\ i, k, \ldots = 1, \ldots, 4;\ \lambda, \mu = 5, 6).
\end{cases}
$$

Les congruences orthogonales $ds^{(4)}$, $d\sigma^{(2)}$ de $V_6$, $C_6$ déterminent une $E_6$ et une $H_6$ (1). À $C_{ab}$ se rattache une variété non holonome $V_6^4$ définie par $ds^\lambda = 0$. Les indices seront élevés par $\gamma^{ab}$, $g^{ik}$ et $\bar{h}^{ik}$, $c^{\star ik}$ (2). Soient $\mu_{ab}$, $\mu$; $\xi_{ik}$, $\xi$; $r_{ik}$, $r^\star$ les courbures contractées des variétés $C_6$, $C_4$, $V_4$, $V_4^*$, [ ], ( ) et ( )$_/$ symbolisant les dérivées covariantes dans $C_6$, $V_4$, $V_4^*$. Posons (2)

$$k_5 \equiv k_+ \equiv i K_5, \qquad k_6 \equiv K_6 \equiv k_-, \qquad K_\lambda \equiv \frac{\pi M_\lambda}{h},$$

$$K^2 \equiv K_5^2 + K_6^2, \qquad K_0^2 \equiv K_5^2 - K_6^2 \qquad [K_\lambda, M_\lambda, \text{(masses propres) réelles}].$$

Soient $q^{\mp}_{ab} = \partial_a q^{\mp}_b \ \tau_{ab}$, $a^{\mp}_{ab}$ les roteurs de potentiels mésiques

$$q^{\mp}_a \equiv \eta^2 a^{\mp}_a (\equiv G_{a5}, G_{a6}), \qquad \frac{\tau_a}{\eta} \equiv k_5 a^+_a + k_6 a^-_a, \quad a^{\mp}_a.$$

Posons

$$Q^{2\mp} \equiv q^{ab\mp} q^{\mp}_{ab}, \qquad Q^2 \equiv q^{ab-} q^{+}_{ab}, \qquad \eta_a \equiv \partial_a L\eta, \qquad \tilde{\eta}_a \equiv \eta_a - \frac{\tau_a}{\eta} \qquad (\tilde{\eta}_\lambda \equiv 0).$$

$q^{\mp}_{ab}$, $a^{\mp}_{ab}$; $q^{\mp}_a$, $a^{\mp}_a$; $Q^{\mp}$ sont les tenseurs $p_{ab}$, $-\alpha q_{ab}$; $a_{ab}$, $-\alpha b_{ab}$; $p_a$, $-\alpha q_a$; $a_a$, $-\alpha b_a$; $p$, $-\alpha q$ des Mémoires (2) ($\alpha \equiv \pm i$).

2. Soient $p^{\mp}_{ab} \equiv - p^{\mp}_{ba}$, $N^{\mp}_0$ les tenseurs mésiques de L. de Broglie (3) unifiés en $C_6$ ($V_6$, $H_6$, $E_6$) (formes bilinéaires spinorielles), $P^{\mp}_{ab}$, $\mathfrak{T}_{ab}$ et $\bar{P}^{\mp}_{ik}$, $\mathfrak{T}_{ik}$ les tenseurs énergie-impulsion de type Maxwell en $p^{-}_{ab}$, $p^{-}_{ab}$ et mixtes dans $C_6$ et $C_4$. $p^{\mp}_{ab}$, $N^{\mp}_0$ vérifient les identités ($\mathcal{O}$) et ($\mathcal{M}$) ($P^{\mp}_{ab} \equiv 0$, $\mathfrak{T}_{ab} \equiv 0$) (1) valables dans $C_6$, $V_6$, $H_6$, $E_6$. ($\mathcal{M}$) restent valables pour $\bar{p}_{ab} \equiv \alpha^{\pm} p^{+}_{ab} + \beta^{\pm} p^{-}_{ab}$

de déterminant $\Delta \neq 0$, $(\varpi)$ pour $\alpha^+ \equiv \beta^-$, $\alpha^- \equiv -\beta^+$. Soit $\overset{1,2}{t}_{ab} \equiv p^+_{ab} \pm i p^-_{ab}$; en vertu de $(\varpi)$, $p^-_{ab} \equiv A p^+_{ab}$ et $\overset{1}{t}_{ab} \equiv 0$ (ou $\overset{2}{t}_{ab} \equiv 0$) sont équivalentes.

3. $(\mathfrak{M})$, $(\varpi)$ donnent pour $q^{\pm}_{ab} = \alpha^{\pm} p^{\pm}_{ab}$ les identités

$$(\mathrm{Q}) \quad \eta^i_{\cdot} k_{\lambda} = \eta^i_{\cdot} \tilde{\eta}_{li} = a^{\underline{ik}\pm} \tilde{\eta}_k = \overline{\varphi}'^{ik} = 0, \quad Q^{\pm} = 2\varepsilon^{\pm}\sqrt{6}\,\psi k_{\mp}, \quad Q^2 = Q^+Q^- \quad (\varepsilon^+ \equiv -\varepsilon^- \equiv \mp 1)$$

(Q) donnent deux classes de solutions.

Classe I ($K \neq 0$) (donc $\eta^i_{\cdot} = \tilde{\eta}_{|i} = 0$, $\pm \alpha^+/K_6 = \alpha^-/K_5$), donc

$$(1) \quad \tau_a = \eta\eta_a; \qquad \overset{1}{t}_{ab} = 0, \qquad \tau_{ab} = 0 \quad \text{ou} \quad \overset{2}{t}_{ab} = 0, \qquad \tau_{ab} = 0; \qquad \overline{\varphi}'^{ik\pm} = 0.$$

La classe I a trois sous-classes :

$I_\alpha$ ($M_5 M_6 \neq 0$) (cas particuliers : $M_6 = \pm M_5$);
$I_\beta$ ($M_5 \neq 0$, $M_6 = 0$ : $q^{\cdot}_{ab} = p^{\cdot}_{ab} = 0$, $k_5 a^{\cdot}_a = \eta_a$);
$I_\gamma$ ($M_5 = 0$, $M_6 \neq 0$ : $q^-_{ab} = p^-_{ab} = 0$, $k_6 a^-_a = \eta_a$).

Pour la classe I, $V^4_6$ se réduit à $V^4_5$ [*voir* (1)] (dans les cas $I_{\alpha,\beta,\gamma}$ respectivement $k_5\, ds^{(5)} + k_6\, ds^{(6)}$, $ds^{(5)}$, $ds^{(6)}$ sont intégrables).

Classe II ($K = 0$; $M_5 = M_6 = 0$), donc $\alpha^- = -\alpha^+ (\simeq 1)$, $\eta^i_{\cdot} = \eta'^i$ ($\tau_i = \tau'^i = 0$)

$$(2) \qquad \tau_a = 0, \qquad Q^{\pm} = 0, \qquad \overline{\varphi}'^{ik\pm} = -4\eta'^i\eta'^k, \qquad \tau_{ab} = 0.$$

On a alors des solutions $\eta^i_{\cdot} \neq 0$ [cas particuliers : $q^{\cdot}_{ik} = 0$ ou $q^-_{ik} = 0$ ou $q^{\pm}_{ik} = 0$; $V^4_6$ se réduit alors à $V^4_5$ de G. Vrănceanu (4) ou à $V_4$].

4. Soient $M = G^{ab}\mu_{ab}$, $\mu' = \mu^{\underline{ik}} g_{ik}$, $\overset{\circ}{M} = M^{ik} h_{ik}$, $r = g'^{ik} r_{ik}$ (2). Les équations (A) (2) dans $C_6$ ou $V_6$ de la particule de spin maximal 2

$$(\mathrm{A}) \quad \sigma_{ab} \equiv \mu^2\left(\mu_{ab} - \frac{1}{6}\mu\gamma_{ab}\right) = 0, \qquad \text{ou} \qquad (a)\ \ \sigma^{\underline{ik}} = 0; \qquad (b)\ \ \sigma^{i}_{\lambda} = 0; \qquad (c)\ \ \sigma_{\lambda\mu} = 0$$

donnent

$$(\mathrm{A}') \quad (a)\ \ \mu' = \frac{2\mu}{3}; \qquad (b)\ \ \left[\dot{\sigma}^b_a\right]_{,b} = 0; \qquad (b')\ \ M = \frac{1}{C^2}; \qquad (b'')\ \ KM = 0 \qquad (C = \mathrm{Cte}).$$

(A′*a*) s'ensuit de (A*a*), (A′*b*′) de (A′*b*), (A′*b*″) de (A′*b*′), (G*a*, *b*). Pour les classes I ($K \neq 0$) et II ($K = 0$), (A), (A′) prennent dans $V^*_4$ respectivement les formes

$$(\mathrm{I}) \quad \begin{cases} (a) & r^{\star ik} - \dfrac{r^\star c^{\star ik}}{4} = 0; \\ (b) & (a^{\star ik})_{/k}^{\pm} = 0; \\ (c) & (\partial^{\star i}\eta)_{/i} - (4K_0^2\,\eta + \overset{2}{\xi}\eta^3) = 0, \\ (c') & \mu = \mu' = 0 \qquad \left(\dfrac{\varepsilon^{\pm}N_0^{\pm}}{2k_{\mp}} = -\dfrac{r\eta^2}{24\,K_0^2} = \psi\right); \\ (c'') & \dfrac{\varepsilon^{\pm}N^{\pm}_{(0)}}{2k_{\mp}} = -\dfrac{r^\star}{24\,K_0^2} = 1; \end{cases}$$

$$
(\mathrm{II})\quad
\begin{cases}
(a) & r^{\star ik} = 2\eta^{4} (\mathring{\eta}^{\,i})^{\circ k}; \\
(b) & (a^{\star ik\pm})_{/k} = 0; \\
(c) & (\partial^{\star i}\eta^{2})_{/i} = -\dfrac{r^{\star}\eta^{2}}{2}; \\
(c') & \mu = +\dfrac{3\mu'}{2} = -\dfrac{3r}{2} = 3\xi = \dfrac{\psi}{C^{2}}; \\
(c'') & M = +\dfrac{3\mathring{M}}{2} = -\dfrac{3\mathring{r}}{2} = 3\mathring{\xi} \equiv -b\,(\mathring{\eta}^{i})_{i} = \dfrac{1}{C^{2}}.
\end{cases}
$$

Dans (I) et (II), $(a)$, $(b)$, $(c)$ sont respectivement les équations des états de spin 2, 1, 0; $(c)$, $(c')$, $(c'')$ et $(A'a)$ équivalentes [dans $V_6(\tilde{\psi} = 1)$, $(c')$ donne $(c'')$]. $(Ga)$, $(Ic')$ donnent $G_{ab} = C'^2 N_0^{\pm} \gamma_{ab}$ $(K \neq 0)$; $(G_a)$, $(II\,c')$ donnent $G_{ab} = C^2 \mu\gamma_{ab}$ $(K = 0)$. Toutes les solutions des équations gravifiques $r^{\star ik} - \lambda c^{\star ik} = 0$ $(4\lambda = r^{\star})$ [4] vérifient $(I\,a)$; en vertu de (1), $(I\,b)$ se réduit à quatre équations; $(I\,c)$ est une équation pseudoscalaire non linéaire en $\eta$, de type Ivanenko [5]. A l'opposition des composantes covariantes et contravariantes près, les états de spin se trouvent donc séparés : pour I $(K \neq 0, \mu = 0)$ dans tous les cas; pour II $(K = 0, \mu \lesseqgtr 0)$ si $(\mathring{\eta}^{\,i})^{\circ k} = 0$ (donc $\mu = 0$). $\mu = 0$ est donc une condition nécessaire de la séparation des états de spin.

(*) Séance du 23 septembre 1963.


[1] A. Popovici, A. P. Hristev et J. Popovici, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3120.

[2] A. Popovici, G. Mărgulescu et I. Teodorescu, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 528 et 1610; *Bull. Math. Soc. Sc.*, Bucarest, 3, nº 1, 1959, p. 93; 3, nº 3, 1959, p. 317.

[3] L. de Broglie, *J. Phys. Rad.*, 8, 1927, p. 800; G. Vrănceanu, *J. Phys. Rad.*, 7, 1936, p. 514; G. Petiau, *Disq. Math. Phys.*, Bucarest, 6, nºs 1-4, 1940, p. 265.

[4] L. de Broglie, *Théorie générale des particules à spin*, 2e éd., Paris, 1954; M.-A. Tonnelat, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 187 et 263; J. Van Isaker, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 51.

[5] D. Ivanenko, *Dokl. Acad. Nauk. U. R. S. S.*, 83, nº 2, 1953.



(*Chaire de Relativité,*
*Faculté des Sciences Mathématiques et Mécaniques, Bucarest.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul des constantes de couplage des mésons avec le nucléon.* Note (*) de M. **Raoelina Andriambololona**, présentée par M. Louis de Broglie.

Ce travail est basé sur le modèle composé des mésons. Dans toute la suite, nous entendrons par mésons, les mésons $\pi$, $\eta$, $\rho$ et $\omega$, si nous ne spécifions pas le type.

Nous partons d'un champ de fermions [que nous supposerons être le champ de nucléon (N)] de masse $m$ non nulle ($m \neq 0$) en interaction avec lui-même. L'interaction sera prise du type de Fermi.

*Notations.* — $\psi(\vec{x})$, l'opérateur de champ de Fermion qu'on peut décomposer en annihilateur $b_{\vec{p},r}$ de nucléon (N) et de créateur $d^{+}_{\vec{p},r}$ d'antinucléon $(\overline{\mathrm{N}})$ d'impulsion $\vec{p}$ et de spin $r$.

$\gamma_5$ et $\gamma_\mu$, matrices de Dirac habituelles ($\gamma_5$, $\gamma_1$, $\gamma_2$, $\gamma_3$, $\gamma_4$).

$\tau_\nu$, pour $\nu = 1, 2, 3$ : matrices d'isospin de Pauli; pour $\nu = 4 : \tau_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ : matrice unité.

$\mathrm{H}_0$, hamiltonien libre de N et $\overline{\mathrm{N}}$.

$\mathrm{H}_1 = g\int\{(\bar{\psi}\gamma_5\tau_\nu\psi)(\bar{\psi}\gamma_5\tau_\nu\psi) + (\bar{\psi}\gamma_\mu\tau_\nu\psi)(\bar{\psi}\gamma_\mu\tau_\nu\psi)\}\,d^3\vec{x}.$

Il y a sommation sur les indices répétés.

$\mathrm{H}_{tot} = \mathrm{H}_0 + \mathrm{H}_1$.

Nous considérons maintenant l'hamiltonien total $\mathrm{H}_{tot}$. Si nous passons dans l'espace des impulsions et que nous négligeons d'abord en première approximation les termes en $p/m$, nous pouvons affirmer en utilisant la méthode de commutateur qu'il existe dans l'approximation à une paire des groupes d'opérateurs de N et de $\overline{\mathrm{N}}$ $\mathrm{A}_k^{\mu,\nu}$ et $\mathrm{A}_{k'}^{\mu,\nu *}$ vérifiant les relations de commutation des bosons

$$[\mathrm{A}, \mathrm{A}] = [\mathrm{A}^*, \mathrm{A}^*] = 0$$
$$[\mathrm{A}_k^{\mu\nu}, \mathrm{A}_{k'}^{\mu'\nu' *}] = \delta^{\mu\mu'}\delta^{\nu\nu'}\delta_{kk'}$$

et qui diagonalisent l'hamiltonien $\mathrm{H}_{tot}$. La nouvelle méthode Tamm-Dancoff donne le même résultat (1). Ces opérateurs représentent des bosons (spin, isospin) qui sont interprétés comme étant les mésons $\pi$, $\eta$, $\rho$, $\omega$. Si nous ne négligeons plus les termes en $p/m$, nous trouvons alors la partie « libre » des mésons et une partie de l'interaction.

Du point de vue qualitatif, cet hamiltonien semble bien décrire l'interaction méson-nucléon de façon satisfaisante, à savoir :

— pour les mésons $\pi$ et le méson $\eta$ : interaction ($\pi$ — N) et $\eta$ — N pseudo-vectorielle, et bonne séparation des ondes S et P (1);

— pour les mésons $\rho$ et $\omega$ : couplage vectoriel.

Du point de vue quantitatif, l'ordre de grandeur est maintenu. On trouve après intégration que :

1° La constante de couplage de Fermi est donnée par :

$$\frac{4}{\pi^2} g m^2 \left\{ \frac{\sin\theta}{2\cos^2\theta} - \left(\frac{1}{2} - \mu^2\right) \operatorname{Log} \frac{1+\sin\theta}{\cos\theta} - \mu\sqrt{1-\mu^2} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{\mu}{\sqrt{1-\mu^2}} \sin\theta\right) \right\} + 1 = 0,$$

où

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\lambda}{m} \quad (\lambda \text{ coupure}) \qquad \text{et} \qquad \mu = \frac{\chi}{2m} \quad (\chi \text{ masse du méson}).$$

Nous considérons cette relation comme une relation entre la coupure $\lambda$ et la masse $\mu$, la constante de couplage de Fermi étant considérée comme un paramètre qui sera déterminé par la constante de couplage méson $\pi$-nucléon. Dans le cas particulier où $\mu = 0$ (méson de masse nulle), signalons que cette relation donne la formule de Nambu [form. (3.8), p. 348 de la référence ([2])].

2° Les constantes de couplage méson-nucléon sont données par

$$\frac{G^2}{4\pi} = \frac{\pi}{2} \left\{ \operatorname{Log} \frac{1+\sin\theta}{\cos\theta} - \frac{1}{2} \frac{\sin\theta}{1-\mu^2\cos^2\theta} - \frac{1-2\mu^2}{2\mu\sqrt{1-\mu^2}} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{\mu}{\sqrt{1-\mu^2}} \sin\theta\right) \right\}^{-1}.$$

Leurs expressions ne dépendent pas explicitement de la constante de couplage $g$ de Fermi. Cette remarque permet de déterminer les constantes de couplage ($\eta$ — N), ($\rho$ — N), ($\omega$ — N) en fonction de la constante de couplage pseudo-scalaire ($\pi$ — N) qui est connue avec une bonne approximation. Si l'on prend la même coupure ($\lambda/m = 1$) pour tous les mésons il faut prendre quatre valeurs différentes de $g$.

| | Spin. | Isospin. | Parité. | Isoparité. | $\chi_{\text{MeV}}$. | $-gm^2$. | $\frac{G^2}{4\pi}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\pi$ ........... | 0 | 1 | — | — | 137 | 9,23 | 9 |
| $\eta$ ........... | 0 | 0 | — | + | 548 | 8,77 | 8,1 |
| $\rho$ ........... | 1 | 1 | — | + | 750 | 8,38 | 7,4 |
| $\omega$ ........... | 1 | 0 | — | — | 782 | 8,31 | 7,3 |

Avec la coupure variant avec la masse $\mu$, on trouve $-gm^2 = 17,5$ et les valeurs suivantes :

| | $\pi$. | $\eta$. | $\rho$. | $\omega$. |
|---|---|---|---|---|
| Coupure en $\frac{\lambda}{m}$ ............. | 0,79 | 0,77 | 0,75 | 0,745 |
| $\frac{G^2}{4\pi}$ ........................ | 14,7 | 14 | 13 | 13 |

Il est intéressant de remarquer que les constantes de couplage méson-nucléon ont le même ordre de grandeur.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) Ihara et Hatano, *Prog. Theor. Physics*, 20, 1958, p. 356.

([2]) Nambu et Lasinio, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 345.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le calcul des propriétés de l'atome d'hélium par la Mécanique de phase.* Note (*) de M. **Jean-Paul Auffray**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous présentons ici une formule qui permet de calculer les propriétés de l'atome d'hélium par la Mécanique de phase à l'approximation de l'équation simplifiée que nous avons récemment présentée pour l'atome d'hélium normal ([1]) et pour l'atome d'hélium excité [états $(n_1 s)$ $(n_2 s)$] ([2]).

Notre formule s'écrit, à cette approximation,

$$(1a)\qquad b_n^2(r, r') = a_n^2(r')\left[1 + \frac{a_{n'}(r)}{a_n(r)}\,\frac{a_{n'}(r')}{a_n(r')}\right]\qquad (n, n' = 1, 2;\ n \neq n'),$$

pour l'atome d'hélium normal et

$$(1b)\qquad b_n^2(r, r') = a_n^2(r')\left[1 \pm \frac{a_n(r)}{a_{n'}(r)}\,\frac{a_{n'}(r')}{a_n(r')}\right]\qquad (n, n' = n_1, n_2;\ n \neq n'),$$

pour l'atome d'hélium excité [états $(n_1 s)$ $(n_2 s)$].

Dans ces expressions, $r$ et $r'$ représentent les distances radiales des électrons au noyau, $a_n(r)$ et $a_{n'}(r)$ sont les amplitudes des ondes de phase, solutions de notre équation simplifiée [([1]), ([2])] et $b_n^2(r, r')$ représente la distribution, dans l'espace physique, de l'un des électrons, lorsque son onde de phase est $a_n(r')$ et que l'autre électron est à la distance $r$ du noyau. Le signe + dans l'expression (1$b$) correspond aux états excités singulets et le signe — aux états excités triplets ([2]). Les arguments $r$ et $r'$ sont, bien entendu, interchangeables.

Nous attribuons à notre formule le sens physique suivant : en l'absence de corrélation électronique, la distribution de chaque électron, occasionnée par ses fluctuations aléatoires dans l'espace physique, est donnée par le carré de l'amplitude de son onde de phase. Cette distribution est modifiée, toutefois, par la présence de l'autre électron. Notre formule donne le facteur correctif qui permet de calculer la distribution exacte ([3]).

Ceci dit, le calcul des propriétés de l'atome d'hélium par la Mécanique de phase, est très simple. Calculons, par exemple, la distance moyenne des électrons au noyau. La moyenne de $r$ (ou de $r'$), prise sur les deux électrons, est donnée par

$$(2)\qquad \bar{r} = \bar{r}' = \int_0^\infty \int_0^\infty b_n^2(r, r')\, b_{n'}^2(r', r)\, r^3 r'^2\, dr\, dr'.$$

Posons

$$(3)\qquad \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty a_n(r)\, a_{n'}(r)\, r^2\, dr = c_n c_{n'}\, \delta_{nn'}, \\ \displaystyle\int_0^\infty a_n^2(r)\, x(r)\, r^2\, dr = c_n^2 \langle x(r) \rangle_n. \end{cases}$$

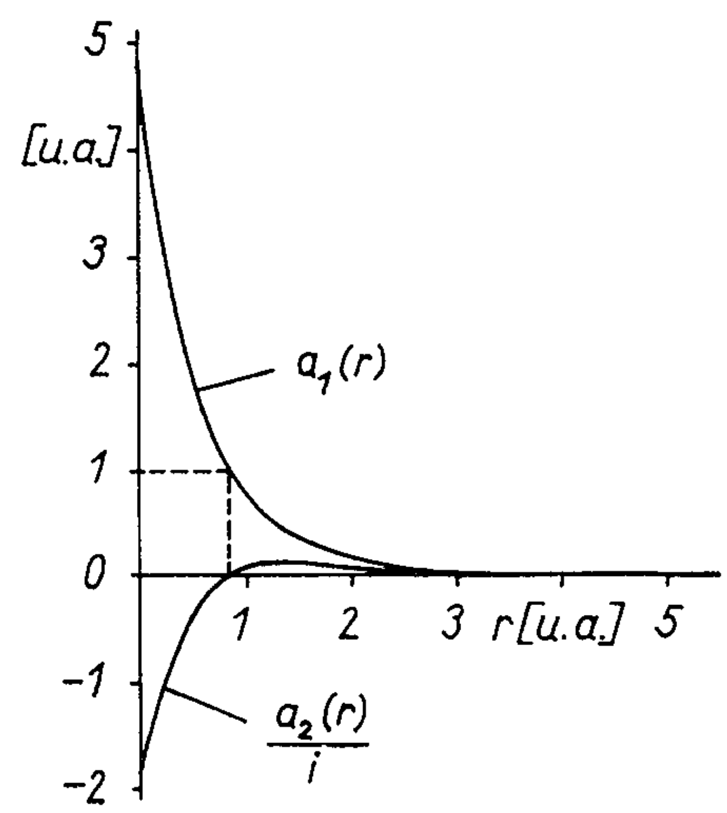
Il vient alors

$$\bar{r} = \bar{r}' = c_n^4 \langle r \rangle_n + c_{n'}^4 \langle r \rangle_{n'} \qquad (n, n' = 1, 2 ; n \neq n'), \tag{4}$$

pour l'atome d'hélium normal et

$$\bar{r} = \bar{r}' = c_n^2 c_{n'}^2 \langle r \rangle_n + c_n^2 c_{n'}^2 \langle r \rangle_{n'} \qquad (n, n' = n_1, n_2 ; n \neq n'), \tag{5}$$

pour l'atome d'hélium excité [état $(n_1 s)(n_2 s)$].




Nous donnons, ci-dessous, les valeurs moyennes de $1/r$, $r$ et $r^2$ et de la densité électronique au noyau $q(0)$, calculées, par cette méthode, pour l'atome d'hélium normal. Nous avons obtenu (en unités atomiques, u. a.)

$$\overline{1/r} = 1,69, \qquad \bar{r} = 0,93, \qquad \bar{r}^2 = 1,21, \qquad \overline{q(0)} = 1,82. \tag{6}$$

On comparera ces valeurs aux valeurs théoriques exactes

$$\overline{1/r} = 1,69, \qquad \bar{r} = 0,93, \qquad \bar{r}^2 = 1,19, \qquad \overline{q(0)} = 1,81, \tag{7}$$

calculées par M. Pekeris [4].

Le désaccord entre les deux valeurs de $\bar{r}^2$, incidemment, mérite l'attention. La valeur expérimentale serait, en effet, égale à $1,22 \pm 0,006$ u. a. [5], en accord, à la précision indiquée, avec notre valeur. Il y a là un point qu'il faudrait éclaircir.

Afin de mettre mieux en évidence la signification physique de notre formule, nous donnons, dans le tableau suivant, la valeur du facteur correctif

$$1 + \frac{a_2(r)}{a_1(r)} \frac{a_2(r')}{a_1(r')}, \tag{8}$$

calculée, pour l'atome d'hélium normal, à sept valeurs de $r$ et $r'$ entre o et 3 u. a.

| $r$. $r'$ | 0,3. | 0,6. | 0,9. | 1,2. | 1,8. | 2,4. | 3,0. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,3 | 0,89 | 0,95 | 1,01 | 1,06 | 1,13 | 1,17 | 1,18 |
| 0,6 | 0,95 | 0,97 | 1,00 | 1,03 | 1,07 | 1,08 | 1,09 |
| 0,9 | 1,01 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,01 | 1,01 | 1,01 |
| 1,2 | 1,05 | 1,03 | 1,00 | 0,97 | 0,93 | 0,91 | 0,90 |
| 1,8 | 1,13 | 1,07 | 1,01 | 0,93 | 0,84 | 0,79 | 0,77 |
| 2,4 | 1,17 | 1,08 | 1,01 | 0,91 | 0,79 | 0,74 | 0,71 |
| 3,0 | 1,18 | 1,09 | 1,01 | 0,90 | 0,77 | 0,71 | 0,68 |

Un fait particulièrement frappant ressort de ce tableau : il révèle que lorsqu'un des électrons se trouve *à l'intérieur* de la sphère de rayon 0,9 u. a. environ, il tend à chasser l'autre électron *à l'extérieur* de cette sphère (et inversement). Or cette sphère semble jouer un rôle spécial. A l'intérieur de la sphère, en effet, l'amplitude $a_1(r)$ est partout plus grande que 1 et l'amplitude $a_2(r)$ est négative imaginaire, tandis qu'à l'extérieur $a_1(r)$ est plus petite que 1 et $a_2(r)$ est positive imaginaire. La signification précise de ces faits ne nous apparaît pas clairement, pour l'instant. Ils nous paraissent, néanmoins, fort curieux.

Ces caractéristiques sont évidentes sur le diagramme ci-dessus que nous donnons à titre indicatif.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J.-P. AUFFRAY et M. SOBOL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4143.

(2) J.-P. AUFFRAY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2263. L'équation simplifiée donnée dans cette Note pour les états (1s) (ns) est applicable aux états ($n_1 s$) ($n_2 s$).

(3) A l'approximation envisagée. Nous donnerons la formule générale exacte à l'occasion d'une publication prochaine.

(4) C. L. PEKERIS, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 1217.

(5) *Voir* BETHE et SALPETER, *Quantum Mechanics of one- and two-electron atoms*, Academic Press, New York, 1957, p. 357.

*(Courant Institute of Mathematical Sciences, New York University, New York, U. S. A.)*

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Rayonnement électromagnétique d'un fluide matériel chargé et cohérent.* Note (*) de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Je renvoie à une Note antérieure ([1]) (désignée ci-après par A) pour les équations du fluide. Voyons leurs conséquences physiques.

1. Nous allons admettre provisoirement, sous réserve de démonstrations mathématiques ultérieures [l'équation intégrodifférentielle (A.3) est d'un type très peu étudié], mais en appuyant cependant leur vraisemblance sur un certain nombre d'arguments, les propositions suivantes :

*a.* Quand le champ externe est statique (nous nous limiterons désormais à ce cas), le fluide régi par les équations (A.3, 3 *bis*, 4) admet des mouvements permanents (on peut construire des exemples de tels mouvements).

*b.* Ces mouvements permanents sont quantifiés, en particulier quant à leurs énergies $W_h$, $W_e$ (donc $W_h + W_e$) et $W_r$ (*voir* A).

*c.* Lorsqu'un mouvement non permanent prend naissance à partir d'un mouvement permanent sous l'influence d'une perturbation externe portée par le champ $\vec{\varepsilon}$, $\vec{\eta}$ (qui peut être très courte et jouer seulement un rôle de « catalyseur »), il s'amortit au bout d'un temps théoriquement infini, pratiquement très court et aboutit à un nouveau mouvement permanent quantifié; c'est un mouvement transitoire à proprement parler.

Il est clair qu'on aurait dans ce mécanisme une représentation des états stationnaires de l'atome, des transitions quantiques d'un électron lié et même de la capture ou de l'arrachement d'un électron. La possibilité d'une telle représentation avait déjà été signalée, sous une forme plus générale, dans une publication collective antérieure ([2]).

2. A elle seule la proposition *a* fournit une explication de la première partie de l'hypothèse de Bohr : dans un mouvement permanent, $\partial\mu/\partial t = \partial\rho/\partial t = \partial\vec{v}/\partial t = 0$, $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont statiques, $W_h$, $W_e$, $W_r$ sont des constantes (*cf.* A). *L'électron ne rayonne pas, même quand chacun de ses éléments est soumis à une accélération* (dans un état lié, par exemple), ce qui lève la seconde difficulté signalée au début de ma Note A.

Laissons pour un instant de côté les propositions *b* et *c*, et considérons un mouvement non permanent qui naît d'un mouvement permanent à l'instant zéro. Il ne paraît pas aventuré d'envisager le théorème d'existence suivant : à chaque instant $t \geq 0$ le mouvement est déterminé par la connaissance de l'état du fluide à *tous* les instants antérieurs (en raison du retard $r/c$). Or, à l'instant zéro, ces états antérieurs sont bien connus puisque le mouvement était jusque-là permanent. De proche en proche, à partir de $t = 0$, *le mouvement est donc déterminé par un processus entièrement causal*, au moyen de conditions qu'on peut appeler « héréditaires »

au lieu d'initiales, et sans avoir à faire appel au postulat de conditions futures critiqué dans la Note A.

Revenons maintenant à la proposition *c*. *La simple existence de mouvements permanents encadrant un mouvement transitoire* (sans faire appel à la quantification de ces mouvements) *suffit à expliquer l'hypothèse de Bohr sous son aspect énergétique :* en général, le mouvement transitoire rayonne et l'énergie électromagnétique dissipée dans l'espace $\Delta W_r$ se déduit de la relation (A.7)

$$\Delta W_r = -\Delta(W_h + W_e) \tag{1}$$

comme étant la diminution de l'énergie totale hydromécanique et d'origine externe.

Il nous faut ensuite examiner les aspects vibratoire, irréversible et quantique de l'hypothèse de Bohr.

3. L'existence d'une fréquence de rayonnement peut s'expliquer comme suit. On démontre aisément que *lorsqu'on fait abstraction du retard r/c dans les équations* (A.1) *des potentiels internes* et en laissant les potentiels externes pour ce qu'ils sont, l'équation (A.3) dérive d'un lagrangien auquel correspond l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \int \left[ \mu\left( \frac{v^2}{2} + \frac{G}{2} - \Pi \right) + \rho\varphi + \frac{1}{2}\rho\left( V + \vec{v}.\vec{A} \right) \right] d\varpi. \tag{2}$$

Quand les potentiels externes sont statiques, $\mathcal{H}$ est une constante du mouvement. Pour un mouvement permanent $\mathcal{H}$ n'est autre que l'énergie, mais cesse de lui être égal dans un mouvement transitoire.

Les considérations qui suivent visent spécialement les changements de niveau des électrons liés (leur extension à l'émission X par exemple, repose sans doute sur les mêmes bases mais demanderait des modifications); sans prétendre à la rigueur elles semblent cependant pouvoir constituer la trame d'une démonstration valable.

Le fluide supposé régi par l'hamiltonien (2) étant dans un mouvement permanent, dévions-le par une petite perturbation. Conformément aux caractères généraux des systèmes hamiltoniens, une des possibilités pour le mouvement *varié* est d'être vibratoire (pur, amorti ou amplifié, peu importe); si l'on assimile — très légitimement — le fluide (2) à un système de N particules, d'hamiltonien identique à (2) et indépendant du temps, le mouvement permanent du fluide correspond à des trajectoires périodiques des masses $\mu.d\varpi$ et la naissance des vibrations au théorème de Floquet. En d'autres termes, il va se propager sur le fluide *une onde du type acoustique*, dont la célérité sera probablement gouvernée par le terme de tensions $\Pi$ et la fréquence par l'allure des potentiels G, V, $\vec{A}$, $\varphi$, $\vec{\alpha}$, la répartition initiale des densités et les conditions aux limites à l'infini. Cette fréquence va évidemment se répercuter telle quelle dans le rayonnement

électromagnétique et l'on a ainsi *une explication, non seulement de sa genèse, mais encore du fait qu'elle est fondamentalement indépendante de la fréquence de circulation du mouvement fluide :* c'est la « fréquence d'horloge » de M. L. de Broglie. D'après ce qui précède cette fréquence est reliée à la forme inconnue du potentiel de cohésion $g(r)$ et l'on a, par conséquent, un moyen d'atteindre ce dernier.

L'équation du mouvement d'ensemble du fluide apporte une confirmation à ce point de vue. On démontre, en effet, toujours sur le fluide régi par (2), l'équation

$$\frac{\partial}{\partial t}\int\left(\mu+\frac{\rho V}{c^2}\right)\vec{v}\,d\varpi=\int\rho\left(\vec{\varepsilon}+\vec{v}\wedge\vec{\beta}\right)d\varpi. \tag{3}$$

Il existe des raisons d'admettre que, pour un électron lié, $\rho V/c^2$ est négligeable devant $\mu$. Le premier membre représente alors l'inertie du centre de gravité, le second membre la résultante générale des forces externes. Toutes deux sont nulles dans un mouvement permanent. Un mouvement varié petit est donc celui d'un oscillateur linéaire qui, pour une répartition convenable des masses, peut être un oscillateur harmonique.

4. Faisons maintenant intervenir le retard des potentiels au cours du mouvement transitoire, en nous plaçant dans le cas où la longueur du rayonnement émis est grande par rapport aux dimensions pratiques du fluide (celles de l'atome). Dans les termes de vibration en $\exp(i\omega t)$, le retard $r/c$ introduit un déphasage $2\pi r/\lambda$, qui est petit. Développons alors les potentiels retardés (A.1), en ne conservant que la première puissance de $r$. On démontre qu'il en résulte que la correction à ajouter aux forces de (2) est un champ électrique $(1/\varepsilon_0 c^3)/(\partial/\partial t)\int\rho\vec{\gamma}\,d\varpi$ $(\vec{\gamma}=d\vec{v}/dt)$, *indépendant du point potentié*. L'équation de l'oscillateur harmonique (3) devient de la forme $x''+\omega^2 x=kx'''$; si l'on suppose que le terme en $x'''$ est petit — ce qui revient à considérer le mouvement général du fluide comme lent devant le mouvement vibratoire — cette équation devient

$$x''+k\omega^2 x'+\omega^2 x=0.$$

c'est-à-dire celle d'un oscillateur freiné. On retrouve la forme simplifiée bien connue de l'équation de Lorentz-Abraham, mais avec une interprétation toute différente.

D'autre part, on démontre que $\mathcal{H}$ n'est plus conservatif mais vérifie l'équation

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt}=\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^2\frac{1}{\varepsilon_0 c^3}\vec{P}\,\frac{d^2\vec{P}}{dt^2},$$

$\vec{P}$ désignant la quantité de mouvement totale. Dans le passage d'un mouvement permanent à un autre, $\Delta\mathcal{H}$ est la variation de l'énergie totale de

l'électron compte non tenu de l'énergie rayonnée; en même temps, on a $\Delta\mathcal{H} = -(\rho/\mu)^2 (1/\varepsilon_0 c^3).\int (d\vec{P}/dt)^2\, dt$, quantité négative, ce qui montre le caractère irréversible de la transition. Le raisonnement est en défaut pour l'état fondamental, probablement parce que le mouvement hamiltonien n'y est plus vibratoire et que les considérations ci-dessus ne s'appliquent plus.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) F. FER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2983.

(2) J. ANDRADE E SILVA, F. FER, P. LERUSTE et G. LOCHAK, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2305, 2482 et 2662; *Cahiers de Physique*, mai 1961 et janvier 1962.

ÉLECTRONIQUE. — *Émission électronique de cathodes froides à la magnésie.* Note (*) de MM. **Georges Déjardin**, Correspondant de l'Académie, **Guy Mesnard**, **Alain Piquet** et **Robert Uzan**.

Afin de préciser et de compléter les résultats obtenus par d'autres expérimentateurs [1], on a effectué une étude approfondie de la source « *froide* » d'électrons constituée par une couche mince et poreuse de magnésie sur un support de nickel. Des cathodes de cette nature, au nombre d'une centaine, ont été réalisées en ayant recours à des procédés connus, le support étant le petit manchon de nickel de la cathode de certains tubes électroniques du commerce [2]. On dépose sur ce manchon, par pulvérisation au pistolet ou par cataphorèse (avec un véhicule organique approprié), un mélange de poudres de magnésie (contenant de préférence du peroxyde $MgO_2$) et de carbonate de magnésium, de manière à obtenir une couche dont l'épaisseur est, dans la plupart des cas, de quelques dizaines de microns, avec une porosité (appréciée par pesée) telle que les interstices représentent au moins la moitié du volume. Le dispositif comprend, en dehors de la cathode précédente, un collecteur d'électrons, un filament de tungstène susceptible d'être porté momentanément à haute température, et éventuellement d'autres électrodes (par exemple, une grille hélicoïdale, servant de sonde, peut être disposée *dans* l'enduit de magnésie, dont l'épaisseur doit être alors suffisamment grande). Les tubes ainsi constitués sont pompés et traités comme dans la technique courante de fabrication des tubes usuels. Le *filament de chauffage* placé dans le manchon permet de décomposer le carbonate et de procéder ensuite à un traitement thermique *dans l'air* sous pression réduite, de telle sorte que les résidus carbonés soient éliminés et que la cathode (portée à une température de 600 à 800°C) soit soumise à l'action assez prolongée de l'oxygène. Un « getter » est utilisé pour maintenir un excellent vide dans le tube scellé.

Pour amorcer l'émission de la couche (*non chauffée par le filament se trouvant dans le manchon*), on fait passer, pendant quelques secondes, un courant d'intensité convenable dans le filament de tungstène placé derrière l'un des montants de la grille servant de collecteur, après avoir appliqué une tension assez élevée (500 V, par exemple) entre celle-ci et la cathode (une forte résistance est intercalée dans le circuit). Des électrons émis par le filament incandescent atteignent la surface de la couche qui, par suite de l'émission secondaire, se charge positivement. Au bout d'un temps très court, mais variable avec l'état de la cathode, le champ à travers le revêtement est suffisamment intense pour provoquer un déplacement d'électrons et une émission dans le vide, *qui persistent lorsqu'on supprime l'excitation.* La cathode étant ainsi activée, la tension anodique V

peut être abaissée, mais une diminution trop importante entraînerait la cessation de l'émission (désamorçage).

Si le débit n'est pas trop élevé, la caractéristique courant-tension du tube en régime statique est, comme on l'a déjà signalé (1), bien représentée par une formule du type $i = i_0\ e^{\alpha V}$, qui a été vérifiée *dans un domaine très étendu* ($i$ variant dans un rapport de 1 à $10^6$). Les valeurs de $\alpha$ et de $i_0$ diffèrent beaucoup d'un tube à l'autre (on a trouvé, par exemple, des valeurs de l'ordre de 0,1 $V^{-1}$ pour $\alpha$ et de $10^{-15}$ $A/cm^2$ pour $i_0$; cependant, des couches plus épaisses, dont l'émission était moins stable, ont donné une valeur plus grande de $\alpha$ et une valeur de $i_0$ considérablement plus faible). A partir d'une certaine densité de courant, la droite ($\log i$, V) s'infléchit souvent assez brusquement (caractéristique A de la figure 1), mais on obtient, avec d'autres cathodes, un segment de raccordement présentant une pente négative (caractéristique B). La portion supérieure plus ou moins linéaire, qui existe dans tous les cas (elle débute vers 175 V, par exemple, $i$ étant de l'ordre de quelques milliampères par centimètre carré), se prolonge jusqu'à ce que l'émission cesse brusquement (ce désamorçage se produisant, par exemple, pour 25 $mA/cm^2$). La transition entre la portion rectiligne inférieure, dite « normale », et celle qui aboutit au désamorçage fait apparaître parfois (en dehors des cas simples A et B de la figure 1) plusieurs coudes dont la position varie plus ou moins d'une expérience à l'autre. D'une manière générale, une certaine instabilité, surtout sensible pour les valeurs les plus faibles et les plus élevées de $i$, se manifeste dans le fonctionnement du tube. En outre, on enregistre des fluctuations rapides (bruit de fond) dont l'importance croît avec l'émission. Enfin, une cathode devenue inactive peut, après un nouvel amorçage, donner une caractéristique nettement différente.

Le passage du courant à travers la couche produit, surtout aux régimes élevés, un échauffement d'autant plus important qu'une grande partie de la tension V est, comme on le verra ultérieurement, localisée dans le revêtement. L'influence de la température de celui-ci a été étudiée directement en utilisant le filament de chauffage du manchon (sur lequel est fixé un thermocouple) et en refroidissant éventuellement le tube par de l'air liquide. On est parvenu ainsi à tracer des caractéristiques correspondant à une température sensiblement invariable, qui peut d'ailleurs être inférieure à la température ambiante. Pour de nombreux tubes, ces caractéristiques « *isothermes* » se déplacent vers les grandes valeurs de V, en demeurant grossièrement parallèles, à mesure que la température de la couche s'élève. L'effet inverse a cependant été observé, du moins lorsque la variation de la température demeure assez faible, avec des tubes dont les caractéristiques ordinaires (relevées sans agir sur la température de la cathode) sont du type B. La courbe de la figure 2 représente schématiquement, à partir d'observations effectuées sur des tubes donnant une caractéristique A, la variation de V avec la température T *pour la même*

*valeur de l'intensité du courant.* On voit que l'effet est peu important jusqu'au coude C. C'est pourquoi les caractéristiques ordinaires ne diffèrent guère, si le régime est assez bas, des caractéristiques isothermes correspondant à la température ambiante.

D'après ce qui précède, l'échauffement résultant du passage du courant permet d'expliquer, au moins partiellement, l'allure des caractéristiques A et B au delà d'un certain niveau. Lorsque le régime est suffisamment poussé, l'élévation de la température devient telle qu'il convient de considérer la portion rapidement ascendante de la courbe de la figure 2, au-delà du coude C. Ce dernier, qui apparaît vers 250°C, semble bien correspondre au coude des caractéristiques A. D'ailleurs, si l'on relève des caractéris-

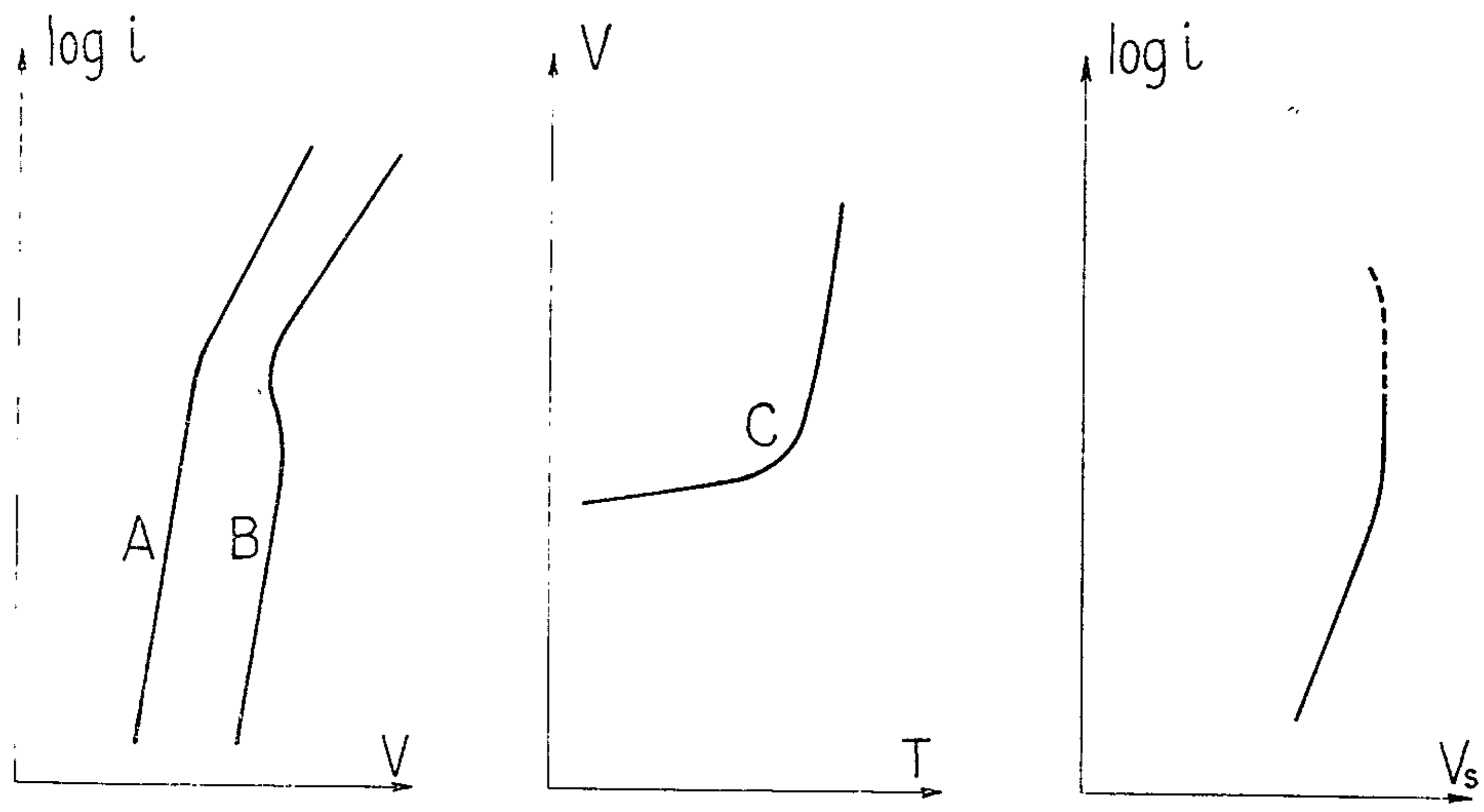



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

tiques *avec divers apports de chaleur dans la cathode* (en agissant sur l'intensité du courant dans le filament de chauffage), la limite supérieure de la portion rectiligne « normale » correspond à un débit d'autant plus faible que le chauffage auxiliaire est plus important.

Les tubes fonctionnent convenablement dans l'air liquide. Par contre, une élévation relativement forte de la température est évidemment nuisible et provoque finalement le désamorçage. L'intervention d'un chauffage auxiliaire assez intense, qui décale la caractéristique vers les grandes valeurs de V, permet d'observer la cessation de l'émission à une température plus basse et pour un débit très inférieur. On peut en conclure que le passage du courant a pour effet de modérer l'influence de l'échauffement.

L'émission électronique de la couche s'accompagne d'une luminosité bleuâtre plus ou moins uniforme et stable, dont les variations sont manifestement en rapport avec celles du courant. On a d'ailleurs vérifié que l'intensité globale de la lumière est proportionnelle au débit du tube. En outre, quand le bruit de fond est important, on observe nettement des points brillants en apparence très mobiles, qui deviennent plus

nombreux aux niveaux élevés. L'examen spectrographique du rayonnement, à l'aide d'un appareil très ouvert, révèle l'existence d'un fond continu s'étendant dans le proche ultraviolet et la région visible, avec un accroissement très net de l'intensité à partir de 3 800 Å vers les grandes longueurs d'onde, et d'autres variations beaucoup moins accusées que dans les observations analogues de Ramanathan ([1]).

La formule $i = i_0 e^{\alpha V}$ conduit à attribuer l'émission à des effets de *multiplication* dans le dépôt de magnésie et éventuellement dans une couche sous-jacente d'oxyde de nickel (la cathode ayant été traitée dans l'air). A partir de la surface du support, la conductivité doit augmenter rapidement et le champ électrique doit devenir plus faible. On a vérifié effectivement, à l'aide d'une sonde incorporée dans la magnésie, que la chute de potentiel est relativement importante du côté du support. Un procédé analogue a permis de constater que le potentiel $V_s$ de la surface de la couche n'est pas très inférieur à celui du collecteur (par suite de la charge d'espace, l'écart croît avec le débit) et qu'il varie comme le montre la courbe de la figure 3. La branche inférieure de cette courbe correspond au développement du processus de multiplication, tandis que la pseudo-stabilisation de $V_s$, qui se manifeste aux niveaux les plus élevés de la portion « normale » de la caractéristique (log $i$, V), indique qu'un régime d'*avalanche* est établi. L'existence de la portion intermédiaire de la caractéristique B serait liée à une légère diminution de $V_s$ lorsque $i$ dépasse une certaine limite.

On peut se demander si le courant circule principalement dans les pores de l'enduit ou à travers les grains de magnésie. On a obtenu quelques indications à ce sujet en étudiant l'action d'un champ magnétique sur le fonctionnement des tubes. Elle se traduit par une variation relative notable du courant, surtout pour les bas régimes, et par une altération de la luminosité. Comme le champ magnétique n'agit guère sur le déplacement des électrons à l'intérieur de la couche, l'effet observé doit être attribué à la déviation des trajectoires électroniques entre la cathode et le collecteur. Cet effet dépend d'ailleurs de l'orientation du tube par rapport au champ (on interprète assez bien les résultats en supposant que les énergies des électrons émis sont de l'ordre de 10 à 20 eV). En général, comme de nombreux électrons se trouvent ramenés vers la cathode, le courant recueilli par le collecteur diminue, avec une variation concomitante de la luminosité. En l'absence de champ magnétique, il est donc possible que l'émission lumineuse soit entièrement excitée par des électrons cheminant dans les pores et venant heurter les grains de magnésie.

Il arrive cependant que le courant anodique augmente sous l'influence du champ magnétique, par suite de l'émission secondaire importante provoquée par les impacts électroniques résultant de la courbure des trajectoires. Puisqu'il en est ainsi, on peut admettre que l'effet de multiplication dans la magnésie est lié, au moins en partie, à l'émission secondaire

due aux chocs inélastiques des électrons des pores avec les grains. Une fraction substantielle du courant doit cependant traverser ces derniers, dans lesquels le même mécanisme donne naissance à de nombreux trous qui se déplacent vers le support. Comme leur concentration est plus grande au voisinage de la surface, où le champ électrique est faible, leur migration doit être, dans l'ensemble, assez lente et s'effectuer surtout par diffusion, dans des conditions qui seraient en rapport avec le bruit de fond des cathodes [3].

Il convient aussi de rechercher l'origine du faible courant initial dû à des électrons provenant du support et pénétrant dans des grains ou directement dans des pores, avant de circuler et de se multiplier dans les interstices du dépôt. L'effet photoélectrique est hors de cause si l'on attribue la luminosité à des impacts électroniques. Par contre, l'émission de champ est d'autant plus vraisemblable qu'il existe un champ électrique intense au voisinage du support. La présence d'une pellicule isolante d'oxyde de nickel peut faciliter cette émission, grâce au passage plus aisé des électrons à travers l'interface Ni-NiO et sans doute à leur multiplication subséquente dans l'oxyde NiO (la rupture de cette pellicule aux tensions élevées pourrait être l'une des causes du désamorçage). Cependant, il ne semble pas que l'oxydation du support soit nécessaire, comme l'ont montré des expériences portant sur des cathodes dont l'enduit de magnésie, suffisamment épais, contient une grille de métal (Ni à 5 % de Mn) *doré*. On parvient en effet à amorcer l'émission à partir de cette grille, sans brancher le manchon de nickel (l'émission ainsi excitée est moins stable que dans les conditions habituelles). D'autre part, si l'on applique une tension progressivement croissante entre le manchon et la grille, sans brancher le collecteur, le courant est d'abord extrêmement faible, mais l'amorçage finit par se produire spontanément avec apparition de la luminosité (il est toutefois facilité si l'on a recours en même temps au filament de tungstène employé généralement pour provoquer l'émission). En utilisant de nouveau le collecteur et en réglant convenablement le potentiel de la grille, il a même été possible d'observer le partage de l'émission entre le manchon et la grille.

Les interprétations précédentes, suggérées par l'ensemble des observations, sont bien d'accord avec la faible influence de la température sur le fonctionnement « normal » des tubes, dans le large intervalle correspondant à la portion rectiligne inférieure des caractéristiques ($\log i$, V). On conçoit que l'établissement et le maintien d'un certain régime soient favorisés par le passage du courant qui, en particulier, fait apparaître une charge d'espace dans la couche; c'est pourquoi il est possible d'abaisser la tension anodique après l'amorçage de l'émission, et aussi de supprimer la tension pendant un temps assez bref sans être obligé de procéder à un nouvel amorçage pour que le tube fonctionne de nouveau.

Lorsque le courant est très intense, l'échauffement du revêtement (qui doit entraîner un accroissement de la conductibilité propre de ses consti-

tuants) contrarie l'effet de multiplication (l'émission devient très instable vers 400°C). Le désamorçage, qui est presque instantané, peut être dû également à des décharge internes, qui endommagent définitivement la cathode (la disparition de la luminosité est généralement précédée de la formation de points brillants). Aux niveaux moins élevés, la chute progressive de l'émission, qui a été suivie pendant plusieurs centaines d'heures, paraît résulter d'une sorte de vieillissement de la couche ou peut-être d'une légère contamination.

L'étude du comportement des cathodes en régime d'impulsions permet de mieux se rendre compte de l'influence de la température (on réduit l'échauffement en ayant recours à des impulsions assez brèves et espacées), et aussi de mettre en évidence l'inertie des mécanismes qui interviennent dans l'émission. Si l'on applique brusquement un échelon de tension à partir d'un point de la caractéristique, l'intensité du courant évolue vers une nouvelle valeur d'équilibre, suivant une loi qui n'est pas rigoureusement exponentielle. La formule indiquée par Sussman [4] est sensiblement vérifiée, et les résultats obtenus par cet expérimentateur sont confirmés. Il faut noter que les impulsions accroissent le bruit de fond et que, d'une manière générale, des variations subites de tension ou de température produisent des irrégularités et agissent très défavorablement sur le fonctionnement des cathodes.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) *Cf.* notamment : A. M. Skellett, B. G. Firth et Q. W. Mayer, *Proc. I. R. E.*, 47, 1959, p. 1704; H. N. Daglish, *Proc. Instn. Elect. Eng.*, B, 108, 1961, p. 103; K. Ramanathan, *J. Electron. and Cont.*, 14, 1963, p. 617; R. Johannes, K. Ramanathan et P. Cholet, *The Mecanism of* MgO-*type cold cathode emission*, Philco Scient. Lab., Blue Bell, Pa, U. S. A., 1963.

(2) On a utilisé successivement un matériau « actif » (contenant 0,15 à 0,25 % de silicium) et un nickel « passif » (type 499), qui donnent sensiblement les mêmes résultats.

(3) K. Ramanathan, R. Johannes et P. Cholet, *Proc. I. R. E.*, 51, 1963, p. 484.

(4) A. Sussman, *Proc. I. R. E.*, 49, 1961, p. 517.

*(Laboratoire d'Électronique de l'Université de Lyon,*
18, *quai Claude-Bernard, Lyon,* 7e.)

ACOUSTIQUE. — *Le rayonnement acoustique des instruments à corde.* Note (*) de M. **Georges Mourier**, présentée par M. Maurice Ponte.

Alors que les instruments à vent sont en général couplés à l'air environnant par des orifices bien localisés, les instruments à cordes, à cause de leur impédance mécanique élevée, possèdent des surfaces de rayonnement étendues dites tables d'harmonie. Cette Note montre que le rayonnement direct de la corde n'est pas négligeable. Un exemple en est fourni par le piano. On montrera en outre une propriété du rayonnement des tables d'harmonie en rapport avec leur équation de dispersion. On tentera de décrire comment s'effectue le rayonnement du piano dans les divers registres de l'instrument.

1. Il est connu que le rayonnement d'une source distribuée suivant une loi sinusoïdale dépend en premier lieu de la vitesse de phase $v_\varphi$ le long de cette source. Une corde infinie rayonne suivant un cône d'ouverture $\theta$ tel que

$$c = v_\varphi \cos\theta, \tag{1}$$

où $c$ est la vitesse du son dans l'air. L'onde conique peut être représentée par une superposition d'ondes planes orientées de façon telle que leurs plans équiphases passent par des points de la corde également en phase. Ceci est impossible si le taux de retards, défini comme $c/v_\varphi$ est supérieur à 1. Les rayonnements élémentaires n'arrivent alors jamais en phase à aucun point de l'espace; la vibration diminue très rapidement avec la distance, il n'y a pas de rayonnement à grande distance.

Analytiquement, la pression peut être représentée en coordonnées cylindriques $r$, $\varphi$, $z$ par

$$p = p_0 \mathrm{H}_1^{(2)}(\gamma r) \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\, \varphi \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\, \omega\left(t - \frac{z}{v_\varphi}\right), \tag{2}$$

où $\mathrm{H}_1^{(2)}$ est la fonction de Hankel bien connue. On a négligé les termes correspondant à un ordre azimutal supérieur à 1. La quantité $\gamma$ est définie par

$$\gamma = \left(\frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\omega^2}{v_\varphi^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{3}$$

Si le taux de retard est supérieur à 1, $\gamma$ devient imaginaire, la pression devient une fonction de Hankel modifiée qui se comporte à l'infini comme

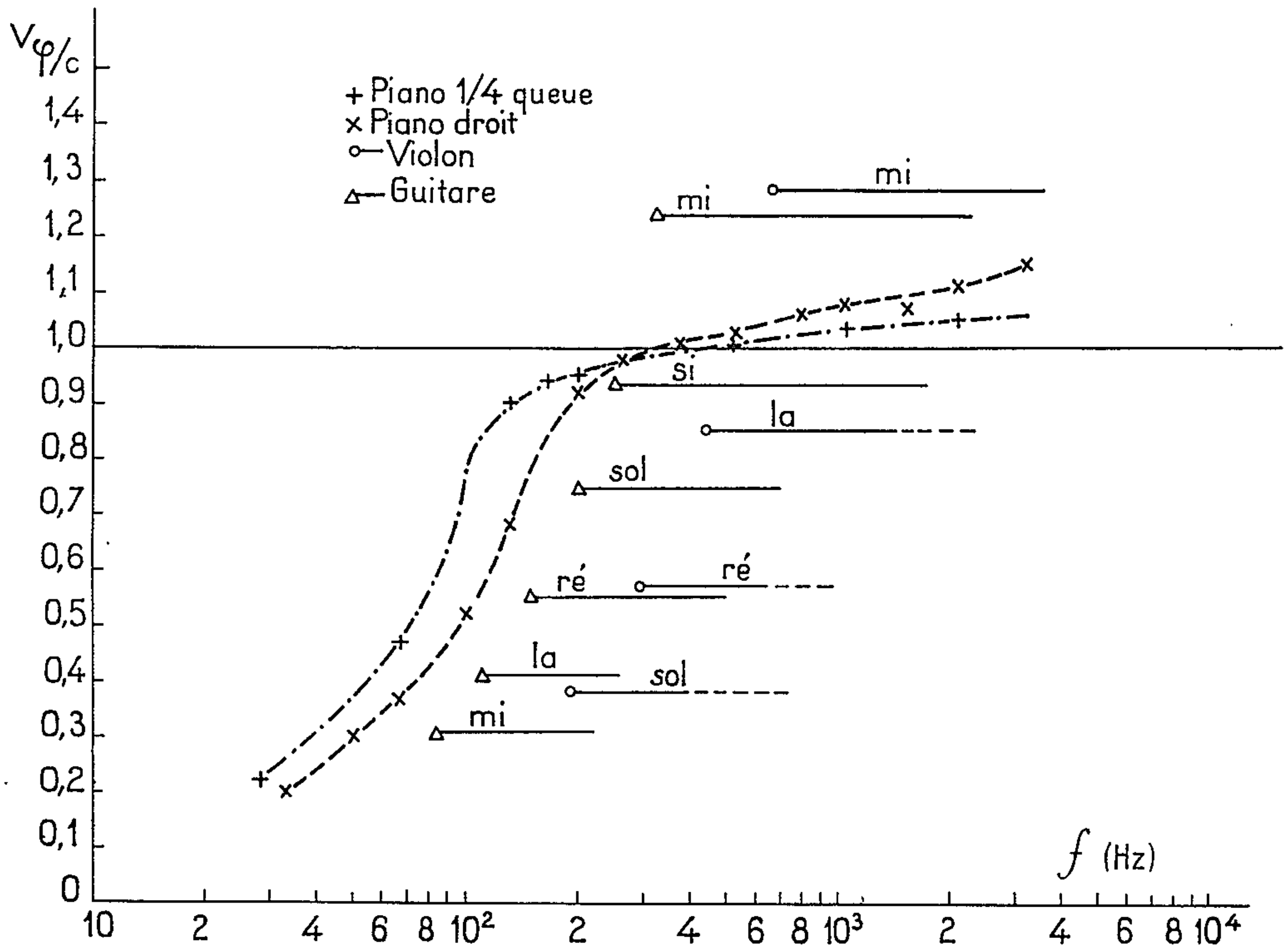
$$\frac{1}{\sqrt{r}} \exp(-\sqrt{-\gamma^2}\, r). \tag{4}$$

Ces phénomènes sont bien connus en Radioélectricité (théorie des antennes) et en Physique corpusculaire (effet Cerenkov) : il y a rayonnement seulement si la vitesse de phase qui rend compte de la répétition des sources est plus grande que la vitesse de propagation dans le milieu environnant.

L'expression (4) montre d'autre part que l'affaiblissement en fonction de la distance à la corde dépend de la fréquence; ce qui permet de voir que le timbre dépend de la distance.

2. Il n'en n'est plus de même sur une corde de longueur finie. Pour une vibration en demi-onde par exemple tous les points de la corde sont en phase et les considérations précédentes ne s'appliquent pas. La corde rayonne toujours.

Mais plus l'ordre d'un partiel est élevé, plus le rayonnement se rapproche de celui d'une corde infinie; Quitter [1] a pu mesurer sans peine l'intensité du son jusqu'au partiel 46 de l'ut grave d'un piano de concert. (Malheureusement, il n'indique pas à quelle distance de la corde la pression a été mesurée.)




Ainsi, pour qu'une corde rayonne efficacement les partiels élevés, il faut qu'elle présente un taux de retard inférieur à 1, c'est-à-dire, qu'elle soit au moins aussi longue que le tuyau d'orgue accordé à la même fréquence puisque les longueurs sont proportionnelles aux vitesses de phase. Le diagramme 1 donne les valeurs de $v_\varphi/c = 2l/\lambda$ ($l$, longueur de la corde; $\lambda$, longueur d'onde du son dans l'air) mesurées sur quelques instruments. Il montre que les constructeurs ont abouti à des vitesses de phase juste suffisantes dans la région où les dimensions de l'instrument le permettent.

3. Alors que les cordes sont d'une forme géométrique simple et de structure aussi homogène que possible, la table d'harmonie est complexe

et irrégulière par sa forme et sa structure, qu'il s'agisse du piano ou du violon. Elle présente en outre un amortissement important. Tous ces facteurs ont sans doute pour effet d'éviter la composition en phase des rayonnements des diverses parties, qui conduit en général à un affaiblissement si l'instrument est trop petit.

S'il est possible de traiter la table comme une plaque homogène, on trouve que la vitesse de phase n'est plus constante, mais proportionnelle à la racine de la fréquence. On peut écrire

$$v_\varphi = a\sqrt{ff_0},$$

où $a$ est une longueur caractéristique qui est liée à celle de la table, et $f_0$ la fréquence de résonance la plus basse. Quitter [1] a mesuré sur un piano à queue une valeur de l'ordre de 80 Hz pour $f_0$, et nous avons mesuré sur un piano droit une valeur de 82 Hz. Compte tenu des dimensions des instruments, il en résulte que la vitesse de phase devient supérieure à celle du son dans l'air au-dessus de 650 Hz environ pour le piano à queue, et 1200 Hz environ pour le piano droit. Même les notes graves de l'instrument ont encore des harmoniques intenses à ces fréquences, où le rayonnement de la table serait très efficace.

Ainsi il semble que le rayonnement de la table s'effectue en trois régimes différents :

*a.* aux fréquences très basses, rayonnement direct puisque toute la table est en phase;

*b.* dans le médium, rayonnement malgré les interférences, parce que la structure complexe de la table diminue leur effet de compensation;

*c.* dans l'aigu, rayonnement parce que la vitesse de phase de la table devient supérieure à celle du son dans l'air.

Quant au rayonnement de la corde, il a été recherché par les constructeurs qui ont donné aux cordes une longueur sur-critique partout où les dimensions de l'instrument le permettent. Il reste très faible pour les harmoniques des sons de fréquences fondamentales plus basses, suivant les instruments, que 300 c/s environ.

(*) Séance du 17 févrirer 1964.

(1) J. P. QUITTER, *Research and development on the piano* (*I. R. E. Transactions on Audio*, vol AU-6, septembre-octobre 1958, n° 5, p. 96-103).

(*Laboratoires de la Compagnie générale de télégraphie Sans Fil, Corbeville par Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la validité de la mesure de la température électronique dans une flamme à l'aide de sondes de Langmuir au contact d'une paroi froide.* Note (*) de MM. **Rahim Ahrabi** et **Siegfried Klein**, présentée par M. Francis Perrin.

Les mesures de la température électronique dans une flamme à l'aide de sondes de Langmuir s'avèrent difficiles à interpréter lorsque ces sondes sont refroidies. Nous attribuons cette difficulté à la formation d'ions négatifs ou de gouttelettes négatives qui perturbent la gaine entourant les sondes. Ce fait est en accord avec une des théories actuelles sur un phénomène de conversion directe d'énergie ionisante en électricité.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit les résultats expérimentaux de mesure de la température électronique dans une flamme (gaz d'éclairage dans l'air) à l'aide de sondes électrostatiques lorsque ces sondes sont graduellement rapprochées d'une paroi froide. Ces mesures indiquent une décroissance rapide de la température électronique au voisinage de cette paroi.

La distance minimale entre les sondes et la paroi froide pour laquelle nous avons encore pu effectuer les mesures était de 0,2 mm.

La présente Note concerne des résultats de mesures lorsque le refroidissement de la flamme n'est plus effectué par une paroi froide auxiliaire, mais par les sondes elles-mêmes. A cet effet nous avons conçu des sondes à circulation interne d'eau.

Ainsi il est possible d'étudier la valeur de la température électronique, non plus à la distance minimale de 0,2 mm mentionnée, mais au contact même de la surface refroidie. Il serait normal que lorsque les sondes servent en même temps de parois froides, la température électronique prenne une valeur encore plus faible que celle trouvée à 0,2 mm. Mais, après avoir tracé un grand nombre de caractéristiques courant-tension avec les sondes refroidies, nous avons dû nous rendre à l'évidence que tout se présentait comme si la température électronique prenait brusquement sur la paroi froide des valeurs supérieures à celles mesurées au voisinage de cette paroi.

A titre d'exemple nous donnons la figure 1 où les courbes I et II représentent les caractéristiques courant-tension relevées lorsque les sondes sont refroidies et lorsqu'elles ne le sont pas. Les températures électroniques calculées à l'aide des courbes I et II sont respectivement 12 000 et 7 200°K.

La figure 2 décrit la décroissance de la température électronique dans une flamme lorsque les sondes se rapprochent d'une paroi froide. Le point marqué 12 000°K est obtenu lorsque dans la même flamme les sondes servent en même temps de parois froides.

Or il nous semble nécessaire de rappeler, pour la compréhension de ce travail, le fait décrit dans de précédentes publications ayant trait à un phénomène de conversion directe de l'énergie d'une vapeur ionisée en électricité [(2) à (6)].

Lorsque deux électrodes sont plongées dans un milieu de vapeur ionisée, et lorsqu'il existe une différence de température de quelques centaines

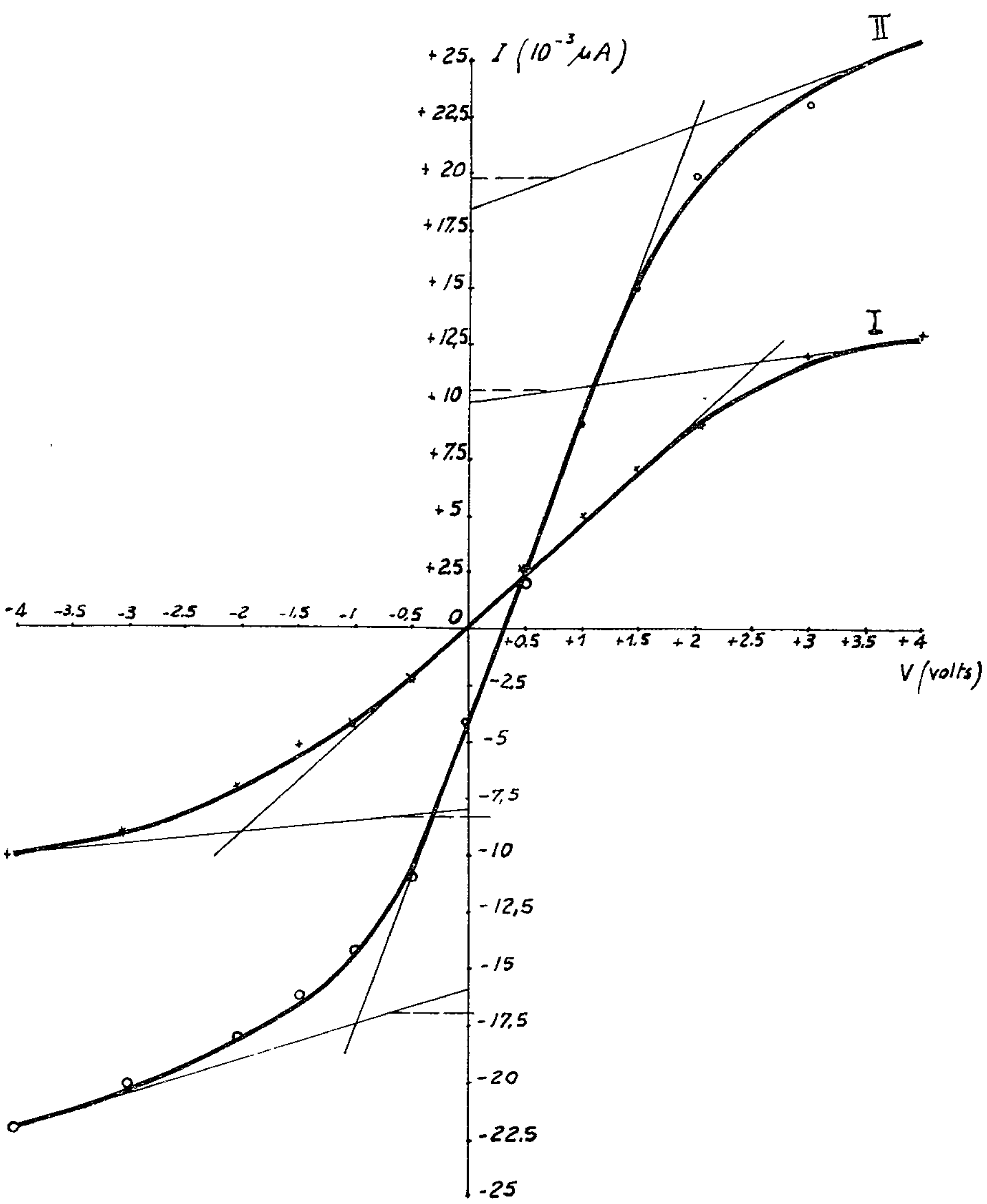



Fig. 1.

de degrés entre elles, la plus froide restant à 20°C, une force électromotrice de plusieurs volts prend naissance. Point essentiel dans toutes les expériences, l'électrode froide est positive par rapport à l'électrode chaude.

Nous basant sur les différents travaux connus actuellement, nous avons toutes raisons de croire que la force électromotrice observée entre l'électrode chaude et l'électrode froide est due à la différence de vitesse des porteurs de charges négatives au voisinage de chacune des deux

électrodes, les polarisations de celles-ci par rapport au gaz ionisé étant différentes.

Par conséquent, si nous admettons toujours ces interprétations, une température électronique plus élevée au contact de l'électrode froide qu'au contact de l'électrode chaude, comme les mesures à l'aide des sondes

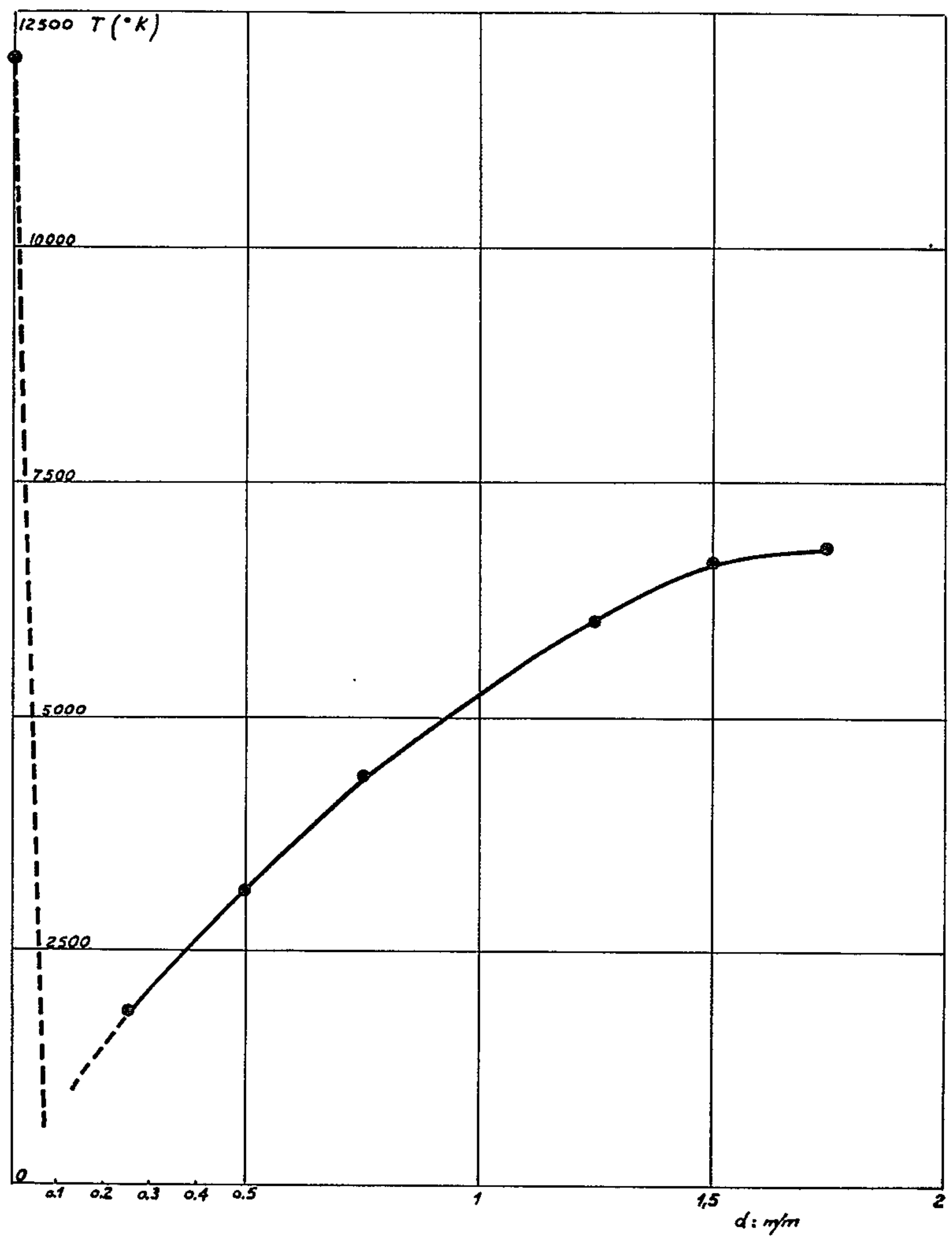



Fig. 2.

refroidies semblent l'indiquer, devrait donner une polarité en sens inverse de celle toujours observée. Cette contradiction nous force à croire que les mesures à l'aide de sondes électrostatiques refroidies dans une flamme, ne peuvent plus être correctement interprétées.

Ces difficultés d'interprétation pourraient être dues au fait qu'il y ait formation d'ions négatifs ou de gouttelettes négatives provoquée par le refroidissement de la vapeur près de la paroi froide. En effet, il est connu que la théorie des sondes électrostatiques devient complexe lorsque les porteurs de charges négatives ont des mobilités différentes.

*En conclusion,* nous pensons que ces mesures permettent d'affirmer qu'au voisinage d'une paroi froide plongée dans une vapeur ionisée, les porteurs de charges négatives ne sont pas uniquement constitués par des électrons libres, mais aussi par des ions négatifs ou des gouttelettes négatives. Le potentiel flottant de cette paroi n'est donc plus seulement déterminé dans ces conditions par les électrons libres et les ions positifs mais également par les porteurs de charge lourds négatifs.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) S. KLEIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1946.
(2) S. KLEIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 657.
(3) S. KLEIN, *Conf. Held at the Central Electricity Research Labor. Neetherhead, Surrey* (Angleterre), 7-11 mai 1962.
(4) M. SURDIN, *J. Phys. Rad.*, 23, n° 5, 1962, p. 297.
(5) J. R. COZENS et A. VON ENGEL, *Nature*, 193, 1962, p. 1170.
(6) A. VON ENGEL et J. R. COZENS, *Proc. Phys. Soc.*, 82, n° 525, 1963, p. 85.

*(Service d'Électronique physique,*
*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise.)*

ÉLECTRICITÉ. — *Quelques propriétés intrinsèques des multipôles dissipatifs en hyperfréquences*. Note (*) de MM. **Henri Baudrand** et **Serge Lefeuvre**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude du transfert optimal de puissance d'une source à un multipôle de fermeture par l'intermédiaire d'un réseau dissipatif réciproque.

Soit un multipôle réciproque à $n$ bras dont la matrice des coefficients de transmission est

$$s = |r_{ij}| = \begin{vmatrix} r_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{vmatrix}, \qquad R_{12} = |r_{12}, \ldots, r_{1n}| = R'_{21}.$$

La source suivie d'un adaptateur non dissipatif Q (matrice $q$) est placée dans le bras 1. Les $n - 1$ autres bras sont réunis à une charge adaptée par un multipôle M (matrice de transmission $m$) non dissipatif.

Nous formons ainsi un réseau que nous représentons symboliquement sous la forme $R = (Q, S, M)$ (*fig.* 1).

1° Supposons $\Delta(I - ss^\star) \neq 0$.

Soient Q′, Q″ deux quadripôles et M′, M″ deux multipôles, tels que

$$Q = (Q', Q''), \qquad M = (M', M'') \qquad (\textit{fig. } 2).$$

R s'écrit :

$$R = (Q', S', M''), \qquad S' = (Q'', S, M').$$

Nous pouvons choisir Q″ et M′ de manière à réduire S′ à un coupleur directif (à $n - 1$ bras) de matrice

$$s' = \begin{vmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha & 0 \end{vmatrix}, \qquad \alpha = |\alpha_2, \ldots, \alpha_n| \qquad (\alpha_i \text{ réel}).$$

Le calcul montre qu'il suffit en effet de prendre $a_{11} = R_{22}$, $a_{11}$ étant le premier terme de la matrice du quadripôle généralisé $M'^{-1}$ de matrice de transmission :

$$m'^{-1} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}$$

et Q″ représentant le dispositif sans pertes adaptant complètement le quadripôle ((Q″, S), (Q″, S)*).

$S^\star$ est le multipôle dont la matrice de transmission est $s^\star = |\overset{\star}{r}_{ij}|$ et $(S, S^\star)$ est le réseau formé quand on réunit les bras de sortie de S à leurs homologues dans $S^\star$.

Il est intéressant d'introduire cette jonction $(S, S^\star)$ en effet, pour un quadripôle généralisé d'ordre $n$ non dissipatif $Q_n$ de matrice $\begin{vmatrix} q_{11} & q_{12} \\ q_{21} & q_{22} \end{vmatrix}$, le quadripôle généralisé $(Q_n, Q_n^\star)$ se réduit à $n$ longueurs électriques égales à $2k\pi$, à condition qu'on ait $\Delta(q_{12}) \neq 0$, condition réalisée dans ce qui suit, nous poserons alors $(Q_n, Q_n^\star) = (I)$.

Ainsi, si Q, S, M nous sont donnés, nous pourrons calculer Q′, M″; il suffira de prendre Q′ = (Q, Q″*) et M″ = (M′*, M), alors

$$(Q, S, M) = (Q', S', M'') = (Q, Q''^{*}, Q'', S, M', M'^{*}, M).$$

R est donc équivalent à un coupleur directif précédé et suivi de dispositifs non dissipatifs Q′ et M″.

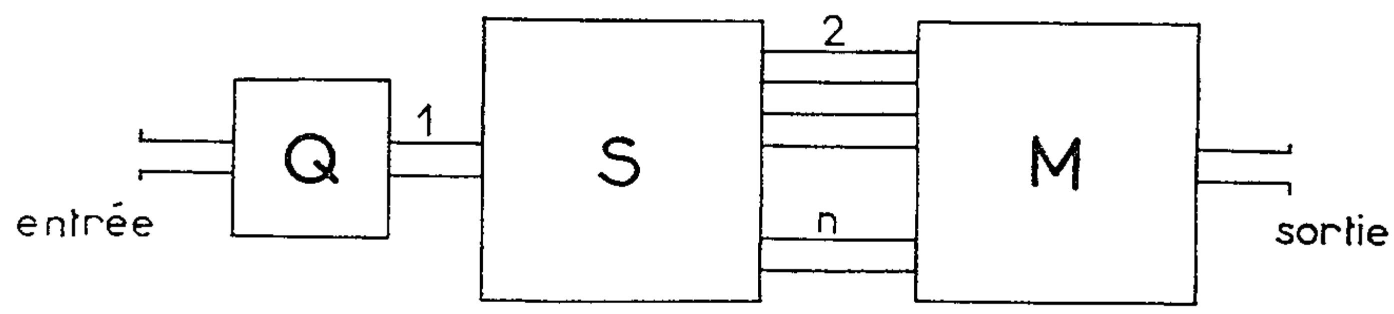



Fig. 1.

Pour recueillir une puissance maximale dans la charge, on peut démontrer qu'il faut choisir Q′ = (I) et

$$m' = \begin{vmatrix} 0 & m'_{12} \\ m'_{21} & m'_{22} \end{vmatrix} \qquad \text{avec} \quad m'_{12} = \frac{\alpha}{\alpha\alpha^t}.$$

Le coefficient de transfert de puissance maximale $T_m$ est égal au coefficient de transmission maximal de (S, S*), c'est-à-dire d'un quadripôle dont la matrice de réflexion s'écrit

$$\begin{vmatrix} \rho & \tau \\ \tau & \rho^{*} \end{vmatrix} \qquad \begin{aligned} \rho &= r_{11} + R_{12}(I - R^{*}_{12} R_{22})^{-1} R^{*}_{22} R_{21}, \\ \tau &= R_{12}(I - R^{*}_{22} R_{22})^{-1} R^{*}_{21}; \end{aligned}$$

$$\Delta(I - R^{*}_{22} R_{22}) \neq 0 \qquad \text{avec l'hypothèse} \quad \Delta(I - s^{*} s) \neq 0;$$

$$T_m = \sqrt{a - \sqrt{a_2 - 1}}, \qquad \text{avec} \quad a = \frac{1 - 2|\rho|^2 + (|\rho|^2 - \tau^2)^2}{2\tau^2} \quad (^1).$$

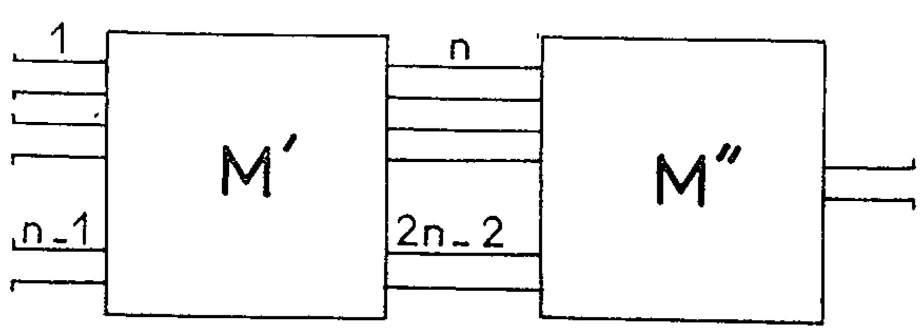



Fig. 2.

En outre, $T_m$ est indépendant du nombre de charges adaptées. Il existe une infinité de multipôles de fermeture pouvant absorber ce maximum de puissance.

2° Si $\Delta(I - s^{*}s) = 0$ on peut démontrer que $T_m$ peut être aussi voisin de 1 qu'on veut.

La résolution des cas où la source est couplée au multipôle par plusieurs accès se ferait par une méthode analogue.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3576.

(*Laboratoire d'Électronique et de Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T.,*
2, *rue Camichel, Toulouse.*)

MAGNÉTISME. — *Interprétation de la loi d'aimantation des ions* $Yb^{3+}$, $Nd^{3+}$ *dans les gallates type grenat à haute température.* Note (*) de MM. **Michael Caola** et **Jean Thomas**, transmise par M. Louis Néel.

On calcule la susceptibilité de l'ion $M^{3+}$ dans un champ cristallin cubique par la formule de Van Vleck. La variation thermique de la susceptibilité calculée pour M = Nd et Yb est en accord satisfaisant avec l'expérience.

Ce travail a été entrepris pour interpréter quelques mesures d'Aléonard et Pauthenet (1). On suppose que le terme fondamental, $2S+1_L$, de l'ion $M^{3+}$ est soumis à l'action d'une perturbation

$$\mathcal{H} = V_{LS} + V_c, \qquad \text{où} \quad V_{LS} = \lambda\left[L_Z S_Z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)\right]$$

est le couplage spin-orbite et

$$V_c = \alpha\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4\right)$$

est un champ cristallin cubique. Les énergies $E_i$ et les vecteurs propres $|i_\alpha\rangle$, de $M^{3+}$ se trouvent en diagonalisant $\mathcal{H}$ dans la base

$$|M_L\rangle|M_S\rangle \equiv |L, S, M_L, M_S\rangle$$

du terme fondamental. La méthode est valable en principe pour un rapport $V_{LS}/V_c$ quelconque. Mais on se heurte dans certains cas à des difficultés de calcul numérique dans la recherche des vecteurs propres à l'hamiltonien.

L'élément de matrice :

$$\langle M_L|\langle M_S|V_c|M'_L\rangle|M'_S\rangle = \langle M_L|V^{(L)}|M'_L\rangle M_s M'_s$$

est connu à un facteur multiplicatif près,

$$\langle M_L|V^L|M'_L\rangle = \frac{A_L}{3}\langle M_L|L_x^4 + L_y^4 + L_z^4 - \frac{3}{2L+1}\mathrm{Tr}\,L_z^4|M'_L\rangle \equiv \frac{A_L}{3}\langle M_L|\mathcal{H}_c(L)|M'_L\rangle.$$

Les matrices de $H_c^{(L)}$ sont tabulées (2).

La valeur numérique de $\lambda$ prise ici est

$$\lambda = \frac{\sum_J (E_J^{0b} - E_J^{0b} - 1)\dfrac{2J+1}{J}\exp\left(-\dfrac{E_J}{KT}\right)}{\sum_J (2J+1)\exp\left(-\dfrac{E_J}{KT}\right)}$$

évaluée à 1500°K; $E_J^{0b}$ est l'énergie observée du multiplet J de $M^{3+}$ dans les solides (3). On calcule la valeur de $A_L$ en écrivant un même élément

de matrice, $\langle JM = | V_c | JM_J \rangle$, 1° dans la base $| JM_J \rangle$; 2° dans la base $| M_L \rangle | M_S \rangle$,

$$A_L = A_J \langle JM_J | H_c^{(J)} | JM_J \rangle \Big| \sum_{M_L, M_S} |\langle M_L M_S | JM_J \rangle|^2 \langle M_L | H_c^{(L)} | M_L \rangle$$

$A_J$ est tiré du travail de Thomas ([4]) qui a calculé la décomposition du multiplet fondamental J par $V_c$; $\langle M_L M_S | JM_J \rangle$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan.

NIVEAUX D'ENERGIE DANS LES GALLATES
de $Nd^{+++}$ et $Yb^{+++}$

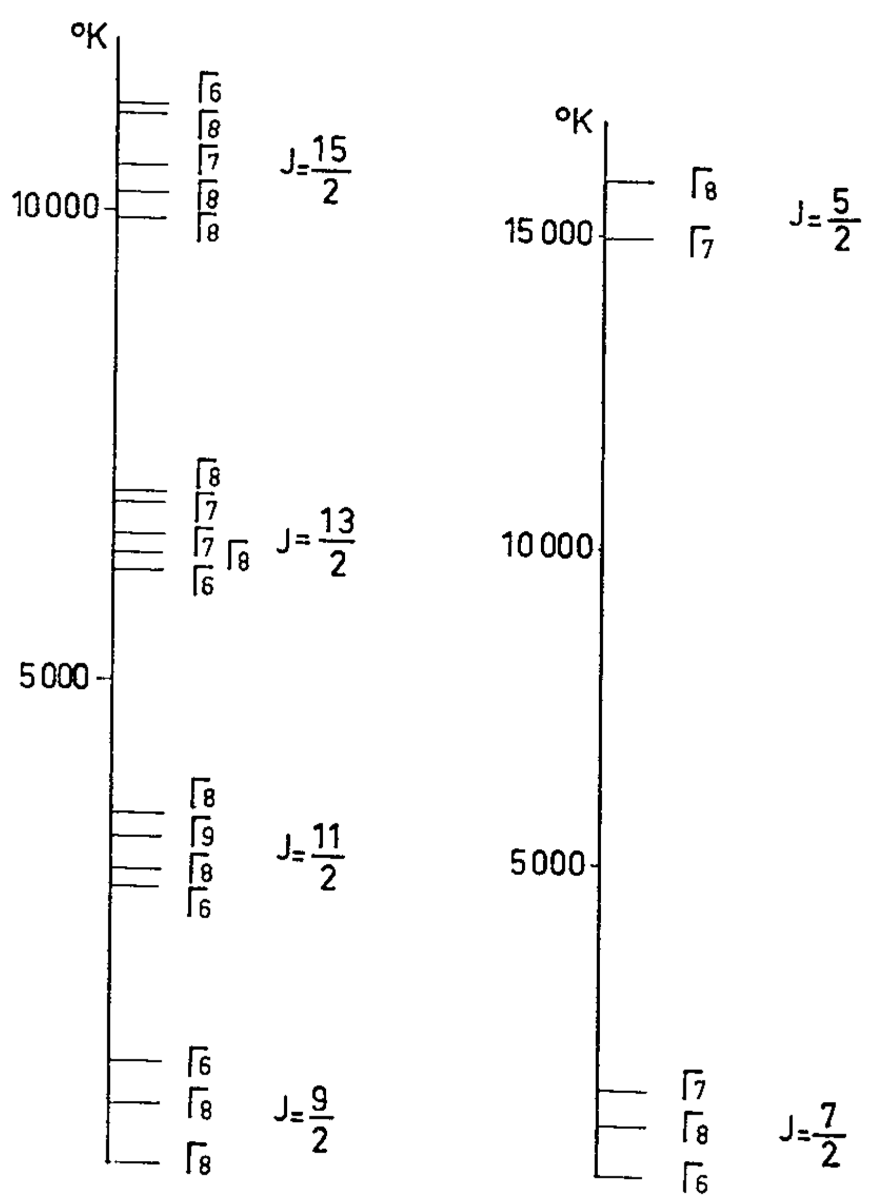



Fig. 1.

La susceptibilité est donnée par la formule de Van Vleck :

$$\chi = N\mu_B^2 \frac{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right) \sum_{\substack{i' \neq i \\ \alpha, \alpha'}} \left[ \frac{|\langle i_{\alpha'} | P | i_\alpha \rangle|^2}{KT} - 2 \frac{|\langle i'_{\alpha'} | P | i_\alpha \rangle|^2}{E_i - E_{i'}} \right]}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right)},$$

avec les notations classiques. $P = L_z + 2S_z$ est le moment magnétique et $g_i$ est la dégénérescence du niveau $E_i$. On démontre facilement ([5]) que

cette expression pour $\chi$ peut être évaluée dans n'importe quelle base dégénérée des niveaux $E_i$.

Le champ cristallin réel est $V' = V_c + V$, où V comprend des termes du deuxième, du quatrième et du sixième ordre. Nous supposons qu'à

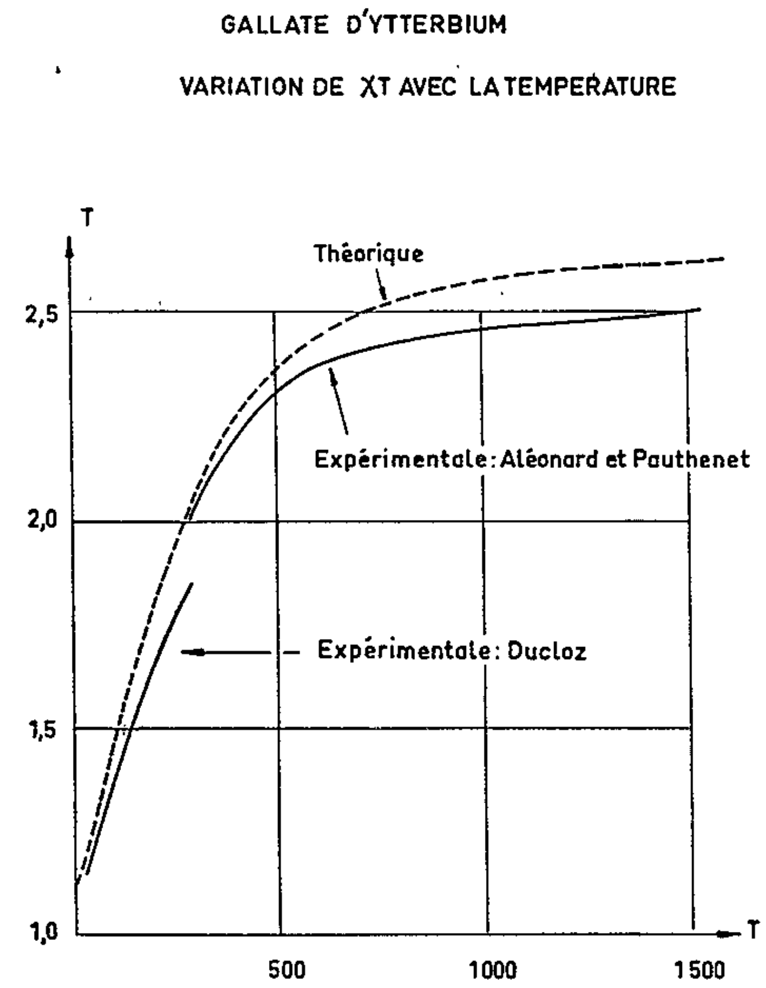



Fig. 2.

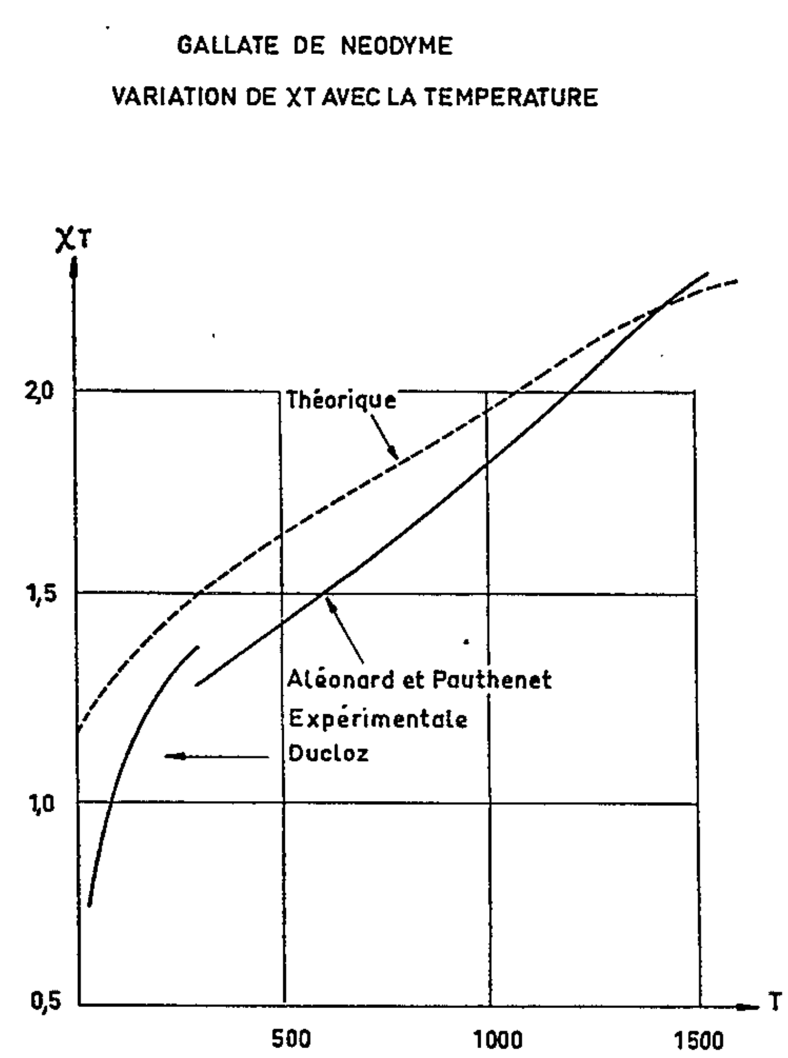



Fig. 3.

une température T supérieure à l'ambiante, la décomposition totale d'un niveau $E_i$ par V est petite devant $kT$. Le principe de stabilité spectrale permet de les négliger.

Les matrices $\mathcal{H}$ ont été diagonalisées avec les paramètres suivants (en $cm^{-1}$) :

$$Yb^{3+} : \lambda = 2940, \quad A_3 = 70 ; \qquad Nd^{3+} : \lambda = 358, \quad A_6 = 4,1.$$

Nous avons représenté les résultats sur les figures ci-dessus. Les énergies $E_i$ (en °K) figurent sur la première, où la notation de Bethe, $\Gamma_i$, identifie les niveaux. On voit que pour M = Nd, la décomposition totale d'un multiplet est du même ordre de grandeur que l'écart entre multiplets; une étude est en cours à propos du gallate de praséodyme pour étudier dans quelle mesure on peut calculer ces décompositions par une méthode de perturbation au premier ou au deuxième ordre ou non.

Les figures 2 et 3 présentent les valeurs calculées de $\chi T$ en fonction T, ainsi que les résultats expérimentaux (1). Pour M = Yb et Nd, l'accord est satisfaisant entre les courbes théoriques et expérimentales.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) R. Aléonard et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2727.
(2) W. Low, *Solid State Physics*, Supplément 2, *Paramagnetic Resonance in Solids.*
(3) D. Mc Lure, *Solid State Physics*, 9, p. 456-458.
(4) J. Thomas, *Thèse d'État*, Grenoble, 1962.
(5) M. Caola, *Thèse de 3e cycle*, Grenoble, 1963.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal de Grenoble* et *Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés en ondes centimétriques (bande X) de ferrites mixtes de magnésium-manganèse avec substitution d'un ensemble d'ions titane-nickel.* Note (*) de MM. **André Deschamps** et **Vladimir Cagan**, transmise par M. Louis Néel.

La substitution partielle de $Fe^{3+}$ par le groupe $Ti^{4+}$ $Ni^{2+}$ améliore les propriétés, mesurées en effet Faraday, de certains ferrites mixtes de Mg-Mn, en particulier en ce qui concerne le coefficient de température. Une justification qualitative est proposée.

Le phénomène de rotation de Faraday en hyperfréquence présente un grand intérêt à la fois théorique et pratique.

Les matériaux utilisés doivent produire une rotation du plan de polarisation élevée avec une absorption de l'onde la plus faible possible. Il est en outre important que ces propriétés restent sensiblement indépendantes de la température de mesure.

A partir de ferrites mixtes de magnésium-manganèse, nous avons cherché à modifier les propriétés diélectriques par introduction de titane dans la structure.

Nous avons introduit le titane par substitution partielle d'un ensemble d'ions $Ti^{4+}Ni^{2+}$ à des ions $Fe^{3+}$, substitution qui conserve l'équilibre électrostatique dans la structure. La formule du ferrite ainsi substitué s'écrit

$$Mg_x,\ Mn_y,\ Fe_{(z-2a)},\ Ti_a,\ Ni_a,\ O_4$$

avec $x + y + z = 3$ et $x \leqq 1$, $z \leqq 2$ (conditions de stœchiométrie).

Une étude détaillée des compositions couvertes par $0{,}92 \leqq x \leqq 1$ et $0 \leqq y \leqq 0{,}3$ (tout en respectant les conditions de stœchiométrie) nous a permis de sélectionner les valeurs qui fournissent le meilleur compromis entre une rotation élevée et un affaiblissement acceptable.

Les meilleurs résultats correspondent à

$$x = 0{,}95; \quad y = 0{,}19 \quad \text{avec} \quad 0 < a \leqq 0{,}4,$$

Pour $a > 0{,}5$, les compositions obtenues présentent des aimantations à l'ambiante trop faibles, liées à des points de Curie proches de la température ambiante.

TABLEAU I.

| $a$. | $4\pi M$ (gauss). | $t_c$ (°C) | $\frac{\theta}{\alpha}$ (°/dB). |
|---|---|---|---|
| 0 | 2 000 | 346 | 665 |
| 0,1 | 1 696 | 291 | 1 350 |
| 0,2 | 1 431 | 266 | 640 |
| 0,3 | 1 132 | 217 | 475 |
| 0,4 | 890 | 158 | 392 |

Les aimantations à saturation à la température de 20°C ainsi que les points de Curie de cinq compositions sont reportés dans le tableau I ([1]).

Les études en microondes ont été effectuées à la fréquence de 9,575 GHz par des méthodes de mesure déjà décrites [([2]), ([3]), ([4])].

La figure 1 présente les variations de la rotation de Faraday $\theta$ et des pertes d'insertion $\alpha$ en fonction du coefficient $a$, à la température ambiante. Ces résultats concernent des échantillons ayant la forme suivante : deux cônes de 37 mm de longueur, collés par leur base, de diamètre 6,4 mm. Ces dimensions permettent une adaptation très satisfaisante à la cellule de mesure, mais nécessitent des échantillons rigoureusement identiques pour que les mesures soient comparables.

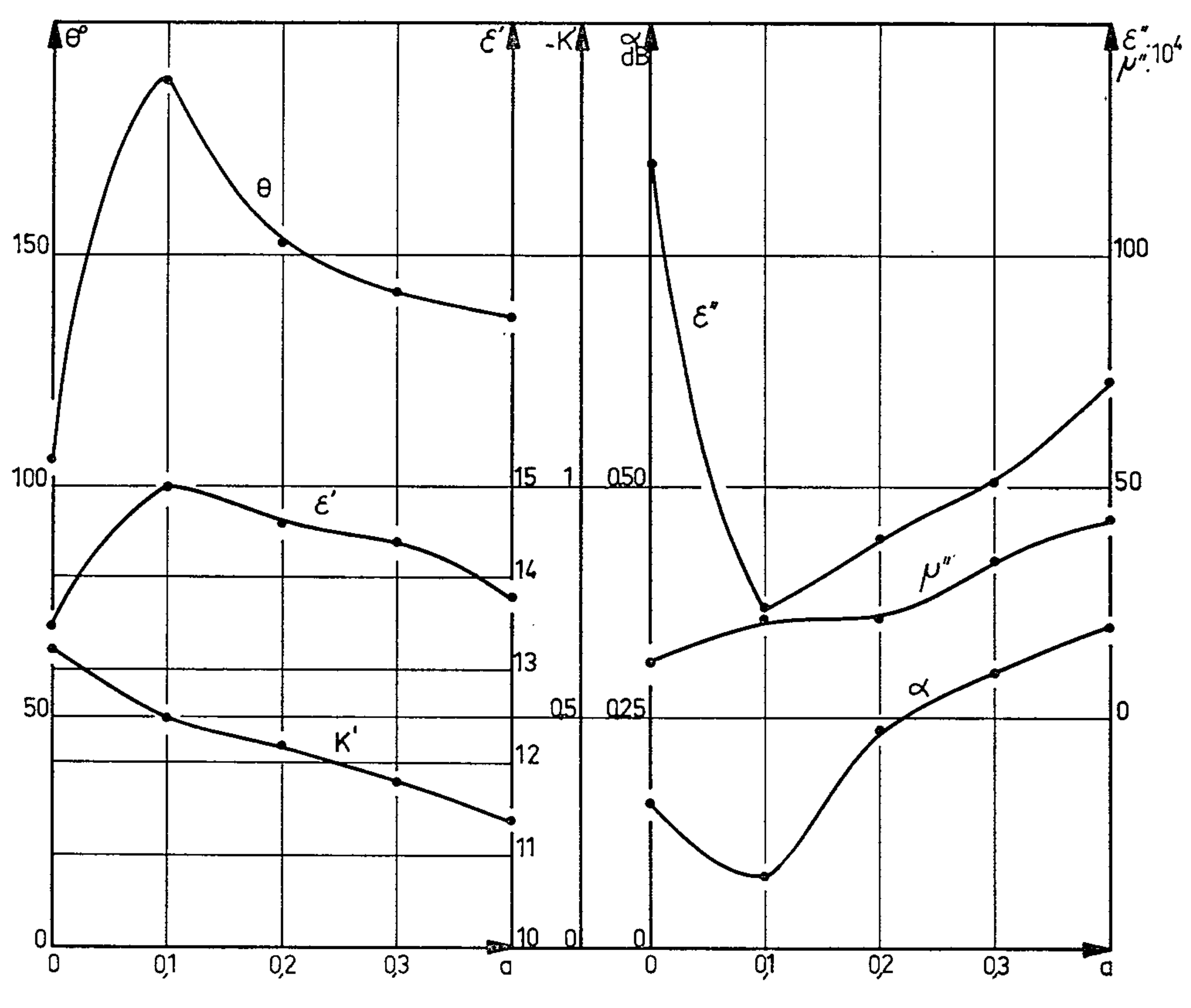



Fig. 1.

Tous ces échantillons ont été frittés à la même température (environ 1200°C) et dans les mêmes conditions ; leur densité est pratiquement constante, voisine de la densité théorique. L'influence de la substitution étudiée sur les propriétés du matériau est importante, particulièrement pour les dimensions choisies d'échantillons.

La rotation de Faraday augmente considérablement quand $a$ varie de 0 à 0,1 ; on observe ensuite une diminution, mais ce n'est que pour $a > 0,5$ qu'on retrouve des valeurs de $\theta$ comparables à celles du matériau témoin.

Dans le tableau I nous avons noté les valeurs du rapport $\theta/\alpha$, souvent appelé facteur de mérite; remarquons que cette notion n'est intéressante que dans le cas d'échantillons qui présentent des rotations relativement élevées.

Nous avons d'autre part mesuré la perméabilité et la permittivité complexes de ces matériaux. Les résultats sont traduits sur la figure 1 sauf pour K″ qui est négligeable devant $\mu''$ ($< 3.10^{-4}$) et $\mu'$ qui reste voisin de 1.

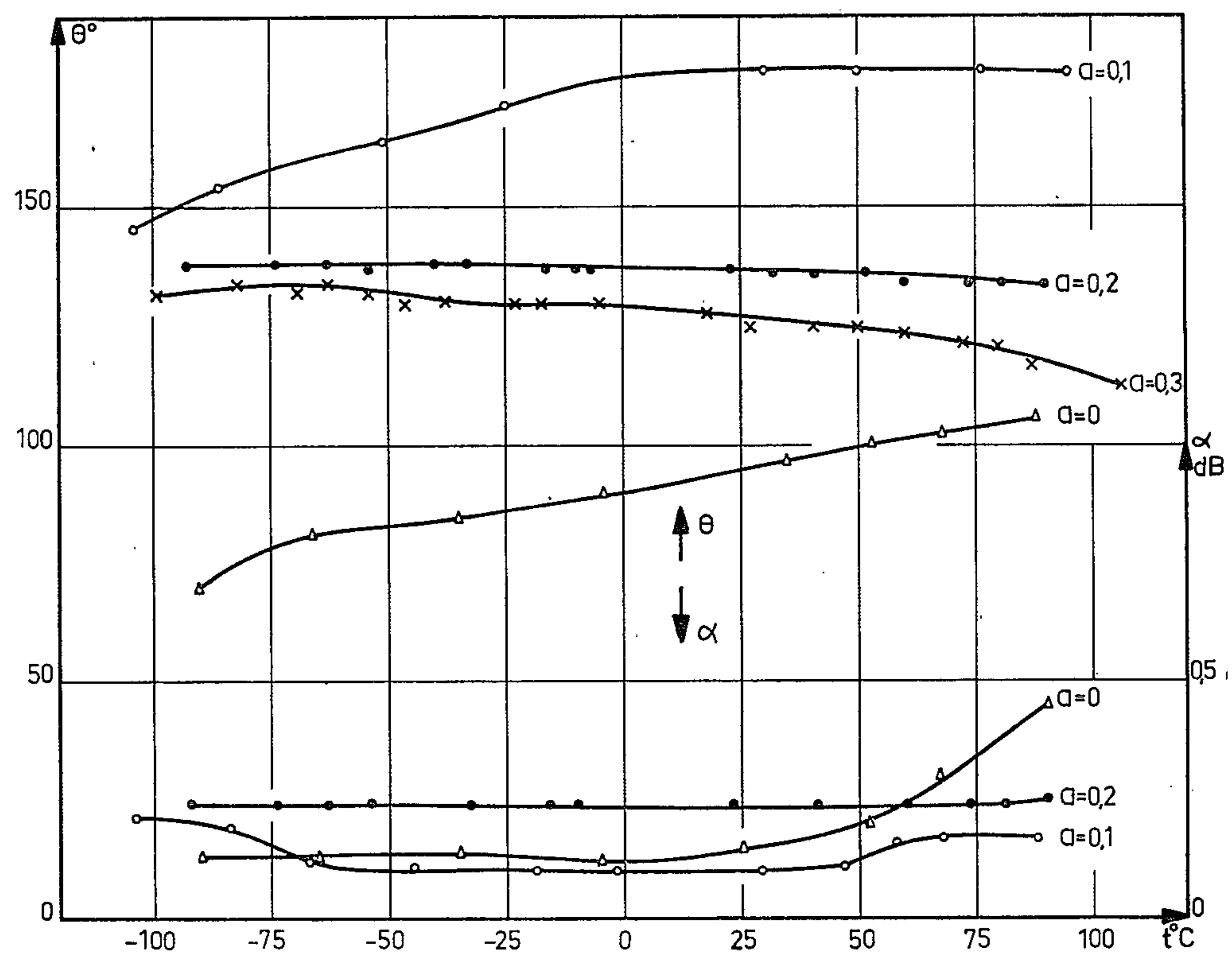



Fig. 2.

Le maximum de rotation de Faraday, qui se produit pour $a = 0,1$ doit être rapproché du maximum correspondant de $\varepsilon'$. En effet, le rapport des diamètres de l'échantillon et du guide d'onde est tel que l'influence de $\varepsilon'$ est prépondérante par rapport à celle de K′.

En ce qui concerne l'affaiblissement $\alpha$ nous n'avons pu définir une relation théorique valable avec la dimension et la forme des échantillons utilisés. Cependant il est vraisemblable que les pertes totales d'insertion sont surtout dues à des termes en $K'\varepsilon''$, $\mu'\varepsilon''$ et $\mu''\varepsilon''$, K″ étant négligé devant $\mu''$. Dans le cas présent la courbe $\alpha = f(a)$ s'explique qualitativement par les variations de $\mu''$ et $\varepsilon''$, corrigées par la diminution régulière de K′.

Toutefois nous considérons que l'intérêt principal de la substitution étudiée est son action sur le coefficient de température des propriétés en effet Faraday. La figure 2 montre les variations thermiques de $\theta$ et de $\alpha$ pour un champ appliqué de 112 Oe.

On remarque la stabilisation thermique de $\theta$ et de $\alpha$ obtenue par cette substitution : la variation de $\theta$ passe de 34% pour $a = 0$ à 3% pour $a = 0,2$, de — 90 à + 90°C; de plus, cette dernière composition présente un affaiblissement constant dans cette gamme de température.

Il est vraisemblable que toutes les compositions étudiées présentent une zone de stabilité thermique plus ou moins étendue, dont l'emplacement dans la gamme de température dépend d'une part des valeurs de l'aimantation et du point de Curie, et d'autre part de la constante diélectrique $\varepsilon'$.

C'est pour $a = 0,2$ que cette zone correspond le mieux avec la gamme de température étudiée.

Les variations thermiques de K' et $\varepsilon'$ que nous avons tracées indiquent que K' et $\varepsilon'$ varient en sens contraire. Compte tenu de la précision de nos mesures en fonction de la température, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence, de façon nette, les changements de pente des variations de K' ou de $\varepsilon'$ qui correspondraient à la stabilisation de $\theta$.

En effet, dans les conditions de dimensions d'échantillon utilisées, il suffit de faibles variations de $\varepsilon'$ pour modifier nettement la valeur de $\theta$.

D'autre part, la constance de l'affaiblissement $\alpha$ en fonction de la température peut être attribuée comme précédemment, à la compensation par K' des variations de $\mu''$ et $\varepsilon''$, qui augmentent avec la température alors que K' varie en sens contraire.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Mesures effectuées au Laboratoire de G. Villers.

(2) V. CAGAN, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 1301.

(3) L. COURTOIS et B. LEMAIRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3265.

(4) V. CAGAN, *Bulletin du Groupement Ampère*, numéro spécial, *Compte rendu du 11e Colloque*, Eindhoven, 1962, p. 255.

(*Lignes Télégraphiques et Téléphoniques, Conflans-Sainte-Honorine, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Mesure des aimantations sous champs magnétiques intenses pulsés.* Note (*) de MM. **Maurice Guillot** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

Description d'une installation qui permet la mesure des aimantations entre 2°K et l'ambiante et sous champs magnétiques intenses pulsés jusqu'à 280 000 Oe. Résultats de mesures relatives au nickel, au cobalt, au gallate de gadolinium et à celui d'ytterbium.

Le champ magnétique H est produit par la décharge dans une bobine d'une batterie de condensateurs de capacité C = 2 000 μF, chargés sous une tension de 3 000 V. La bobine inductrice est en alliage de cuivre à 2 % de béryllium, à très haute résistance mécanique pour supporter les efforts électrodynamiques; elle est du type à spires plates décrit par S. Foner et H. Kolm [1]; elle a 76 spires d'épaisseur 1 mm, de rayon intérieur $a_1 = 9{,}25$ mm et rayon extérieur $a_2 = 23$ mm; la densité de courant en un point à la distance $r$ de l'axe est en $1/r$. L'isolement entre spires est assuré par un disque en toile de polyvinyle; la longueur totale $2\,b$ de l'enroulement est 100 mm. La décharge est commandée par un éclateur mécanique. La variation du courant en fonction du temps est oscillante et amortie; la pseudo-période est d'environ 800 μs; l'amplitude maximale du courant est de l'ordre de 30 000 A. Le champ maximal au centre de la bobine s'exprime par la relation

$$H_m = G\left(\frac{W\lambda}{\rho a_1}\right)^{\frac{1}{2}} G',$$

dans laquelle W désigne l'énergie emmagasinée dans les condensateurs (9 000 J), $\rho$ la résistivité de l'alliage Cu-Be (environ $8.10^{-6}\ \Omega.\text{cm}$), $\lambda$ le coefficient de foisonnement du conducteur dans la bobine (0,85). G est un facteur qui dépend des dimensions géométriques de l'enroulement et de la distribution de la densité de courant [(2), (3), (4)]; dans le cas étudié, il est donné par

$$G = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{5}\,\frac{\operatorname{Log}\left(\alpha\,\dfrac{\beta + (1+\beta^2)^{\frac{1}{2}}}{\beta + (\alpha^2+\beta^2)^{\frac{1}{2}}}\right)}{(\beta\operatorname{Log}\alpha)^{\frac{1}{2}}},$$

avec $\alpha = a_2/a_1$ et $\beta = b/a_1$. Sa valeur maximale est 0,209 pour $\alpha = 6$ et $\beta = 2$; cet optimum conduit à une bobine plate et à un champ inhomogène; pour éviter cet inconvénient, nous avons pris $\alpha = 2{,}5$ et $\beta = 5{,}4$ qui donnent G = 0,16. L'expression $G\,(W\lambda/\rho a_1)^{1/2}$, égale à 5 300 Oe, représente approximativement le champ que créerait cette bobine si elle était alimentée par une puissance continue W = 9 kW. Le coefficient G′ caractérise le régime transitoire; il ne dépend que des constantes électriques du circuit,

à savoir la résistance de l'enroulement R ($\sim$ 0,04 $\Omega$), la résistance totale du circuit R' ($\sim$ 0,06 $\Omega$), l'inductance totale du circuit L' ($\sim$ 39 $\mu$H) et la capacité C. En posant

$$\omega = \frac{1}{L'C} - \frac{R'}{4L'} \quad \text{et} \quad \mu = \frac{R'}{2L'},$$

on a

$$G' = \sqrt{2}\sqrt{\frac{R}{C}}\,\frac{F\left(\frac{\omega}{\mu}\right)}{L'\omega},$$

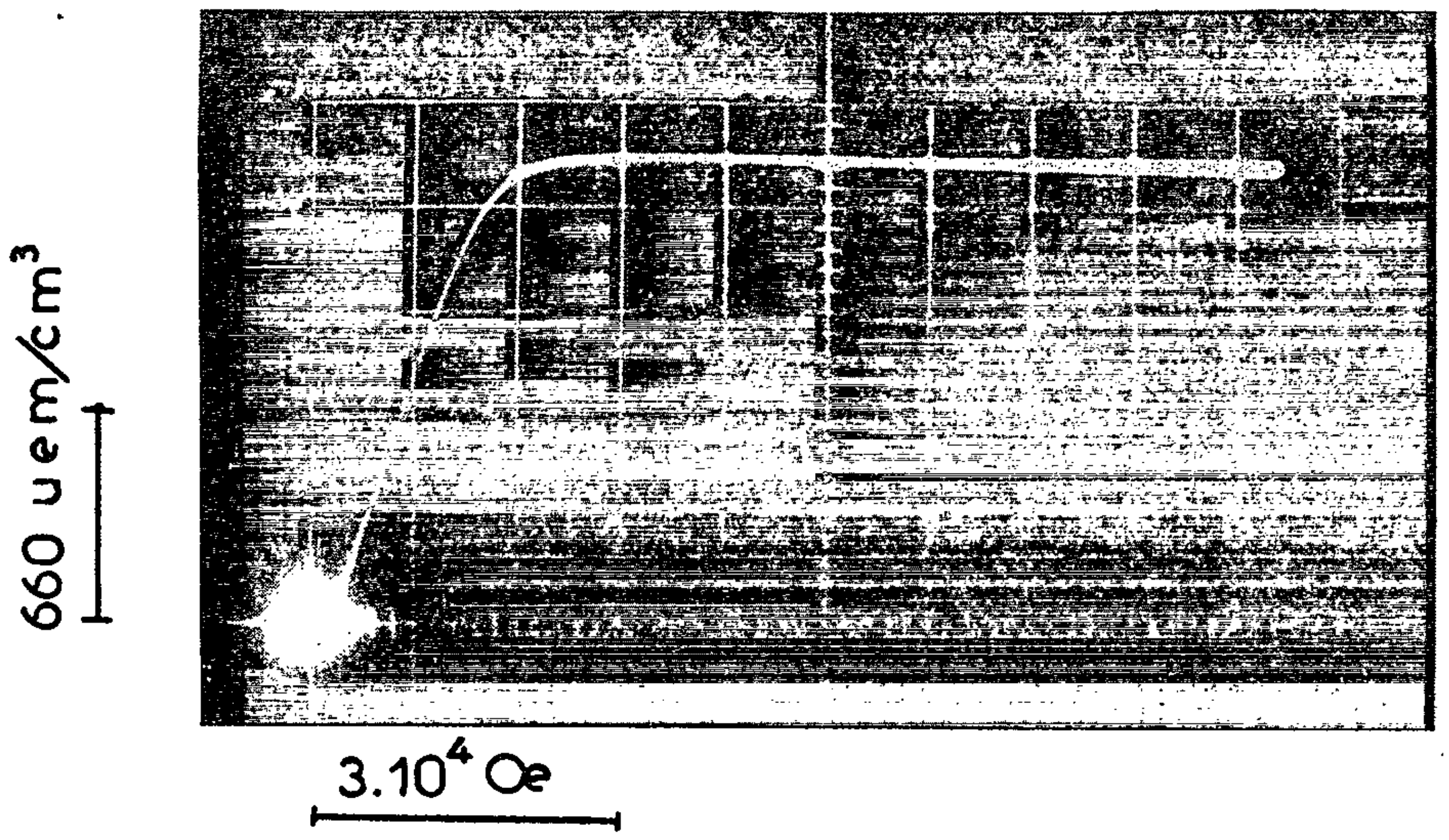



Fig. 1.

avec

$$F\left(\frac{\omega}{\mu}\right) = \frac{\frac{\omega}{\mu}}{\sqrt{1+\left(\frac{\omega}{\mu}\right)^2}}\, e^{-\frac{\operatorname{arc\,tg}\frac{\omega}{\mu}}{\frac{\omega}{\mu}}};$$

dans le cas étudié la valeur numérique de G' est de l'ordre de 50.

La mesure du champ est faite en plaçant au centre de la bobine inductrice une bobine d'épreuve de 1,245 cm$^2$ de section, mesurée par une méthode de résonance nucléaire; la tension induite à ses bornes durant la décharge est intégrée et un oscilloscope enregistre directement la variation de l'amplitude de H en fonction du temps. Avec la bobine décrite ci-dessus, nous avons réalisé des champs jusqu'à 280 000 Oe. Le champ est uniforme à 1 % près suivant l'axe sur une distance de 5 mm de part et d'autre du centre. Le calcul rend compte de la forme et de l'amplitude de l'onde; il montre que le circuit fonctionne au voisinage de l'amortissement critique.

L'extrémité, en forme de doigt, d'un vase Dewar en pyrex est introduite dans la bobine; un échangeur de températures, en pyrex également, permet de définir une température quelconque entre 2°K et l'ambiante, par valeurs

croissantes et décroissantes, avec une erreur inférieure à $\pm 1^0$, régulée à $\pm 0^0,3$. Dans le diamètre utile de 4 mm de l'échangeur de températures est introduit le système de mesure de l'aimantation, d'un type décrit par I. S. Jacobs ([5]), et du champ. Un échantillon cylindrique, de 2 mm de diamètre et 10 mm de longueur, est inséré dans une bobine $B_1$; la tension induite à ses bornes est proportionnelle à $dB/dt$ où B désigne l'induction dans l'échantillon; une bobine $B_2$, de même surface que la précédente et en opposition avec celle-ci, fournit un signal proportionnel à $dH/dt$; le signal résultant des deux bobines en opposition est proportionnel à $dJ/dt$ où J représente l'intensité d'aimantation de la substance. En l'absence d'échan-

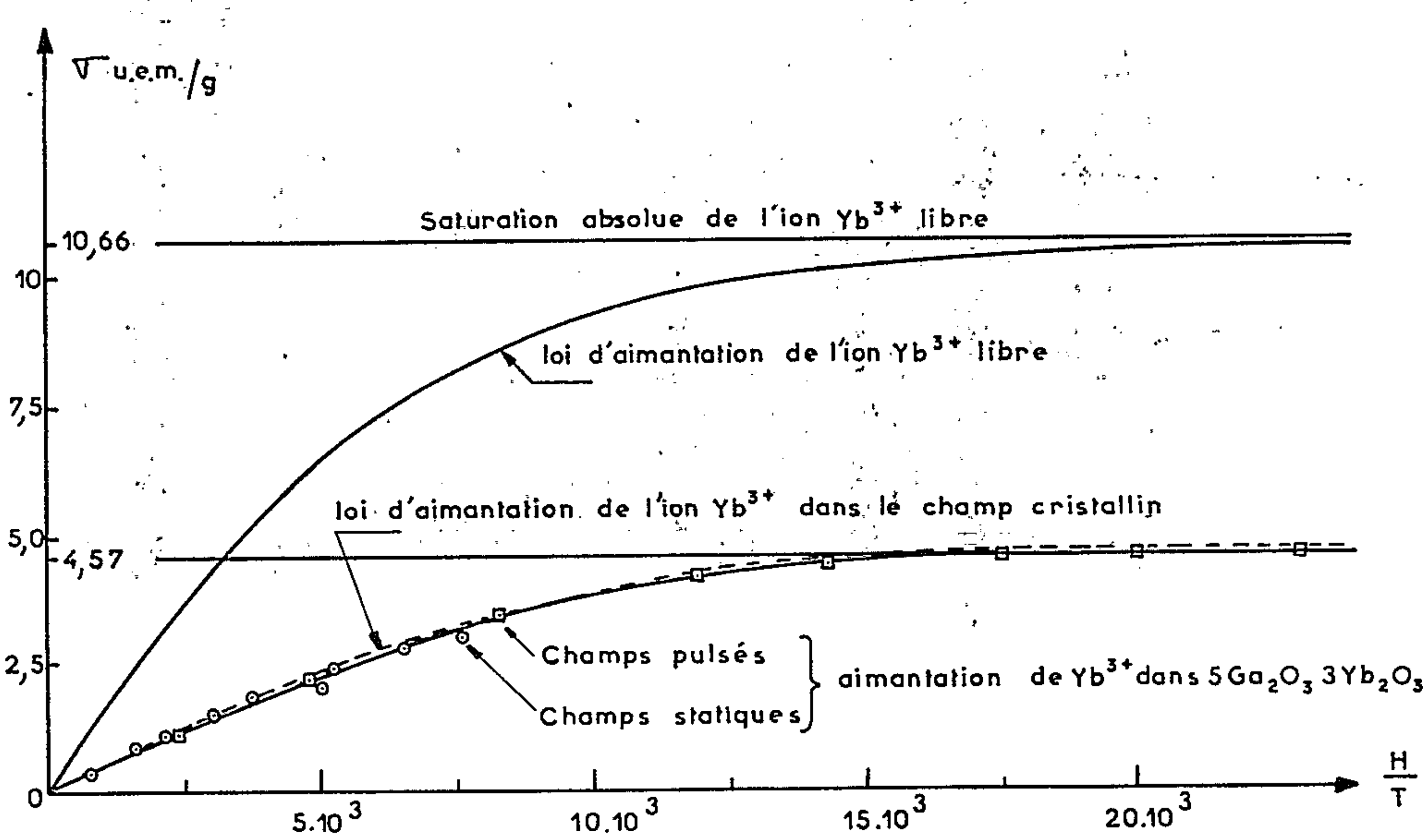



Fig. 2.

tillon dans $B_1$, ce signal doit être nul; le réglage fin de la compensation est réalisé au moyen d'une bobine annexe, en série avec les deux précédentes, réglable en position dans le champ de fuites. Une bobine $B_3$ donne un signal proportionnel à $dH/dt$. Deux intégrateurs de Miller, de constante de temps égale à 0,2 s, intègrent ces deux signaux pour donner directement la variation (J, H) sur l'écran d'un oscilloscope. La tension induite par l'aimantation étant de l'ordre de 0,1 V pour $J = 30$ u.é.m/cm³ alors que celle induite par le champ est de 2 V pour $H = 52\,000$ Oe, pour comparer aisément ces deux signaux, le premier est amplifié par un amplificateur à deux étages pentodes, à contre-réaction variable, d'un gain maximal de 200 et de bande passante entre 2 et 100 kHz. Les déphasages éventuels entre ces deux signaux sont compensés par une ligne à retard, sur le circuit de champ, de 500 Ω d'impédance itérative, réglable entre 0,1 et 10 μs par écarts de 0,1 μs. Ce circuit permet la mesure d'intensités d'aimantation à partir de 10 u.é.m/cm³ avec une précision au moins égale à 5 %.

A titre de contrôle des étalonnages, nous avons mesuré à 77°K les variations de l'aimantation du nickel et du cobalt (*fig.* 1) dans des champs jusqu'à 130 000 Oe; nous déterminons des valeurs des intensités d'aimantation spontanée respectivement égales à 490 et 1475 u.é.m/cm², en bon accord avec les valeurs mesurées en champ statique [(6), (7)]. Nos échantillons étaient en poudre afin de réduire l'influence des courants induits. Nous avons ensuite mesuré l'aimantation du gallate de gadolinium, $5\,Ga_2O_3.3Gd_2O_3$, à 20,4 et 4,2°K dans des champs jusqu'à 160 000 Oe. La variable de Langevin atteint des valeurs de l'ordre de 18; l'ion $Gd^{3+}$ se sature; la variation expérimentale de l'aimantation en fonction du champ est en bon accord avec la loi définie par la fonction de Brillouin et avec d'autres valeurs expérimentales obtenues en champs statiques (8). Nous avons vérifié que l'application d'un champ de 200 000 Oe sur un échantillon isolé thermiquement à 20,4°K ne produit pas d'échauffement à 0°,1 près. Nous avons étudié la même variation pour le gallate d'ytterbium à 4,2°K. La courbe expérimentale (*fig.* 2) est très nettement en dessous de la loi d'aimantation relative à l'ion libre; elle est en bon accord avec les résultats antérieurs obtenus en champs statiques (8); on détermine une aimantation à saturation absolue $\sigma_0$ égale à 1,7 $\mu_B$ (magnéton de Bohr) soit 4,53 u.é.m/g. Ces propriétés résultent de l'effet du champ cristallin sur le moment de l'ion terre rare; le calcul théorique donne

$$\sigma_0 = 1{,}71\,\mu_B \quad \text{ou} \quad 4{,}57\ \text{u. é. m./g} \quad \text{et} \quad \sigma = 4{,}57\,\text{th}\left(1{,}14.10^{-4}\frac{H}{T}\right) \quad (9)$$

(*fig.* 2), en bon accord avec les résultats de l'expérience.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) S. Foner et H. Kolm, *Rev. Sc. Instr.*, 28, 1957, p. 799.
(2) J. D. Cockroft, *Trans. Roy. Soc.*, 227, 1928, p. 317.
(3) F. Bitter, *Rev. Sc. Instr.*, 7, 1936, p. 482.
(4) F. Gaume, *J. Rec. C. N. R. S.*, 3, 1951, p. 269.
(5) I. S. Jacobs, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 61 S.
(6) P. Weiss et R. Forrer, *Ann. Phys.*, 12, 1929, p. 279.
(7) Y. Barnier, R. Pauthenet et G. Rimet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2839.
(8) R. Pauthenet, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 388.
(9) J. Thomas, *Thèse*, Grenoble, 1962.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, B. P. n° 319, *Grenoble*.)

MAGNÉTISME. — *Détermination des interactions entre les spins dans un échantillon paramagnétique.* Note (*) de M^lle **Geneviève Lhôte**, MM. **Jean-Loup Motchane** et **Jean-Gérard Théobald**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de l'aimantation d'un échantillon paramagnétique soumis à un fort champ de radiofréquence, dans lequel on peut définir une température de spin dans le système tournant permet l'évaluation de la grandeur des interactions entre les spins. On détermine, en particulier, l'énergie d'échange entre les spins électroniques.

Dans des travaux précédents ([2]) on a montré expérimentalement qu'il s'établissait une température de spin dans le système tournant $Oxyz$ dans certains échantillons paramagnétiques placés dans un champ magnétique élevé uniforme et constant $H_0$ et soumis à un champ de radiofréquence $H_1$ d'intensité suffisamment forte pour que l'absorption soit complètement saturée. On sait que, dans ces conditions, le moment magnétique moyen en régime permanent $\langle M \rangle_{éq}$ est aligné le long du champ efficace

$$\vec{H} = \vec{k}\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) + \vec{i} H_1,$$

où $\vec{i}$ et $\vec{k}$ sont respectivement les vecteurs unitaires des axes $Ox$ et $Oz$, $\omega/2\pi$ la fréquence du champ $H_1$ et $\gamma$ le rapport gyromagnétique de l'électron. On sait que, dans ces conditions, $\langle M \rangle_{x\,éq}$ est donné par la relation ([4])

$$(1) \qquad \langle M \rangle_{x\,éq} = \frac{H_1 \Delta M_0}{\Delta^2 + \dfrac{t_1}{t_{1x}} H_1^2 + \alpha H_L^2}, \qquad \text{avec} \quad \Delta = H_0 - \frac{\omega}{\gamma},$$

où $t_1$ et $t_{1x}$ sont respectivement les temps de relaxation spin-réseau longitudinal et transversal, $M_0$ la valeur de l'aimantation à l'équilibre thermodynamique dans le champ $H_0$ et $\alpha$ un paramètre mesurant la vitesse relative de la relaxation de l'énergie moyenne d'interaction $\langle \mathcal{H}_i \rangle$ entre les spins.

1. *Étude de la relaxation électronique.* — On a calculé $\alpha$ dans le cas où l'hamiltonien d'interaction comporte un terme d'interaction dipolaire entre les spins électroniques S, un terme d'interaction entre les spins électroniques S et les spins nucléaires I et un terme d'interaction d'échange entre les spins électroniques.

Dans le cas où le champ de relaxation vu par deux spins voisins n'est pas corrélé, on trouve

$$(2) \qquad \alpha = \frac{2}{3}\left(1 + 2\frac{t_1}{t_{1x}}\right) + \frac{2}{9}\frac{H_{ss}^2}{H_L^2}\left(1 - \frac{t_1}{t_{1x}}\right) + \frac{H_{is}^2}{3H_L^2}\left(1 - 4\frac{t_1}{t_{1x}}\right),$$

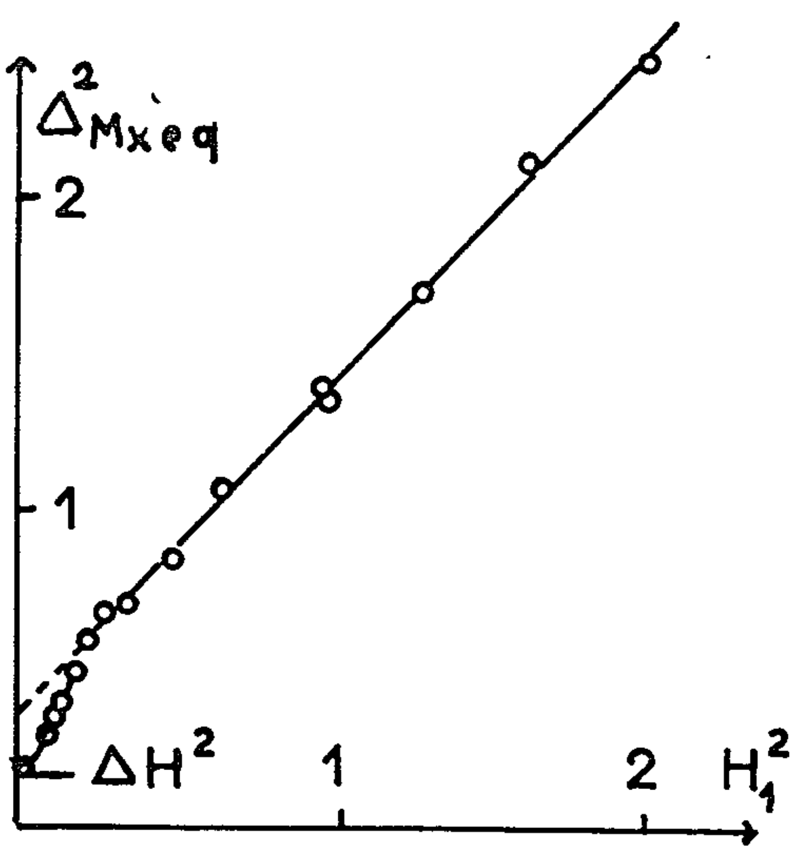
où $H^2_{ss}$ et $H^2_{is}$ représentent les contributions au second moment de la raie de résonance dues respectivement à l'interaction dipolaire entre les spins électroniques S et à l'interaction dipolaire entre les spins électroniques S et les spins nucléaires I. $H_L$ est le champ local donné par ([3])

$$H^2_L = \frac{\operatorname{tr} \mathcal{H}_i^2}{\gamma^2 \hbar^2 \operatorname{tr} \sum_j I^2_{jz}}. \tag{3}$$

La relation (2) montre qu'on a $\alpha \geqq 1$.

Dans le cas où le champ de relaxation est le même pour deux spins électroniques voisins, on obtient

$$\alpha = \frac{H^2_{ss} + H^2_{is}}{H^2_L}. \tag{4}$$




Charbon de dextrose : $\Delta^2_{M_{x\acute{e}}}$.
O, points expérimentaux.

On voit, d'après cette relation, que $\alpha$ est compris entre 0 et 3 suivant les valeurs relatives de $H^2_{ss}$, $H^2_{is}$, $H^2_L$. On doit remarquer, d'après les relations (2) et (4), que $\alpha$ ne peut être inférieur à 1 que dans le cas où le champ de relaxation vu par deux spins électroniques S voisins est le même [form. (4)] et en présence d'interaction d'échange entre les spins S. La valeur de $\Delta$ qui rend maximal $\langle M \rangle_{x\acute{e}q}$ est égale à

$$\Delta^2_{M_{x\acute{e}q}} = \frac{t_1}{t_{1x}} H^2_1 + \alpha H^2_L. \tag{5}$$

On a porté sur la figure 1 les valeurs expérimentales de $\Delta^2_{M_{x\acute{e}q}}$ en fonction de $H^2_1$ pour un charbon de dextrose. On voit que lorsque le champ $H_1$ est suffisamment grand, la relation linéaire est vérifiée. La pente de la partie linéaire de la courbe donne la valeur $t_1/t_{1x}$, l'ordonnée à l'origine $\alpha H^2_L$.

On peut mesurer $H_L^2$ par des expériences de passage adiabatique [(2) (3) (4)] et l'on en déduit $\alpha$. Dans les expériences faites on a trouvé $\alpha < 1$.

2. *Mesure des interactions entre les spins.* — On dispose pour calculer les interactions entre les spins $H_{ss}^2$, $H_{is}^2$ et $H_e = \omega_e/\gamma$, où $\omega_e$ est la fréquence d'échange, des trois relations théoriques

$$(6\,a) \qquad H_L^2 = \frac{1}{3} H_{ss}^2 + H_{is}^2 + \frac{S(S+1)}{\hbar^2\gamma^2 N} \sum_{j<k} J_{jk}^2,$$

$$(6\,b) \qquad \Delta H = \frac{H_{ss}^2 + H_{is}^2}{H_e},$$

$$(6\,c) \qquad \alpha = \frac{H_{ss}^2 + H_{is}^2}{H_L^2}.$$

La relation (6 *b*) est la formule d'Anderson (1) donnant la valeur de la demi-largeur de la raie à mi-hauteur $\Delta H$ d'une raie rétrécie par effet d'échange. Elle n'est valable que lorsque

$$H_e^2 \geq H_{ss}^2 + H_{is}^2.$$

Si l'on suppose que l'échantillon étudié est formé d'une poudre de cristaux cubiques, on a les relations supplémentaires [(1), (5)]

$$(10) \qquad \begin{cases} (H_{ss}^2)_c = 5{,}1\, S(S+1)\,(g\beta n)^2, \\ H_e = 2{,}82\, \dfrac{S(S+1)}{\hbar^2\gamma^2} J^2, \end{cases}$$

où $n$ est le nombre de spins électroniques par centimètre cube et J la valeur moyenne de l'énergie d'échange.

On a rassemblé les résultats expérimentaux relatifs au charbon de dextrose dans le tableau suivant :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\Delta H$ (gauss) | 0,37 | $\dfrac{t_1}{t_{1x}}$ | 1,05 |
| $n$ | $1{,}6.10^{19}$ | $H_{ss}^2$ (gauss²) | 0,33 |
| $H_L^2$ (gauss²) | 0,72 | $(H_{ss}^2)_c$ ( » ) | 0,28 |
| $\alpha H_L^2$ ( » ) | 0,35 | $H_{is}^2$ ( » ) | 0 |
| $\alpha$ | 0,49 | J (MHz) | 1,5 |

On a obtenu des résultats analogues avec des échantillons de charbons naturels paramagnétiques, un radical libre le tri-para-amino-phényl aminium, un cristal de LiF contenant du Li métallique bien que la théorie précédente ne s'applique pas aux électrons de conduction dans les métaux.

*Remarque.* — La méthode précédente qui permet de mesurer les énergies d'échange est basée sur l'hypothèse qu'il existe une température de spin unique pour l'énergie Zeeman, l'énergie dipolaire et l'énergie d'échange. Comme l'hamiltonien d'échange commute avec l'hamiltonien Zeeman, sans commuter pourtant avec l'hamiltonien dipolaire, on peut se demander si les échanges d'énergie se font en un temps suffisamment court devant

la durée des expériences de passage adiabatique pour que les hypothèses faites soient vérifiées. Dans le cas contraire, l'énergie d'échange obtenue par la méthode proposée ci-dessus serait toujours inférieure à l'énergie d'échange existant réellement.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) P. W. ANDERSON et P. R. WEISS, *Rev. Mod. Physics*, 25, 1953, p. 269.
(2) J. L. MOTCHANE, J. G. THÉOBALD et G. LHÔTE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 630.
(3) A. REDFIELD, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.
(4) I. SOLOMON et J. EZRATTY, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 78.
(5) J. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,*
*Faculté des Sciences de Besançon.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Systèmes polyphasés invariants lors du passage aux composantes symétriques.* Note (*) de MM. **Roger Dunstetter** et **Edmond Gudefin**, transmise par M. Louis Néel.

On définit les systèmes $q$-phasés invariants par passage aux composantes symétriques et on les détermine dans les cas de $q = 2$, 3 et 4.

Dans l'étude des systèmes $q$-phasés, on réserve en général l'emploi des grandeurs symétriques aux systèmes de constitution symétrique, mais leur usage reste intéressant pour un système à dissymétrie localisée.

Il en est de même pour un système quelconque dans lequel des conditions particulières de couplage annulent certaines grandeurs symétriques. Mais il est alors difficile d'établir le réseau représentatif, à cause de sa complexité. Dans ces conditions, il est souhaitable de séparer du reste du système la partie invariante dans le passage aux composantes symétriques.

La matrice admittance $C_q$ d'un système invariant est telle que

$$C_q M_q = M_q C_q, \tag{1}$$

où $M_q$ est la matrice de passage aux grandeurs symétriques.

Conformément aux travaux de Ku [1], cette matrice, d'ordre $q$ et unitaire, a pour élément courant :

$$(M_q)_{ik} = \frac{1}{\sqrt{q}} a_q^{(i-1)(k-1)}, \qquad \text{avec} \quad a_q = \exp\left(-\frac{2\pi}{q} j\right). \tag{2}$$

La détermination de tous les systèmes invariants d'ordre $q$ donné revient à la détermination des matrices-admittances qui commutent avec $M_q$ : comme celles-ci forment un espace vectoriel, il suffit d'en trouver une base quelconque.

*Méthode de recherche.* — 1° Les parties réelle et imaginaire d'une matrice $C_q$ qui commute avec $M_q$ commutent elles-mêmes avec $M_q$.

2° Les parties réelle et imaginaire $A_q$ et $B_q$ de $M_q = A_q + jB_q$ satisfont aux relations

$$A_q B_q = 0, \tag{3}$$

$$A_q^2 + B_q^2 = I_q. \tag{4}$$

On peut définir alors deux types de matrices réelles qui commutent avec $M_q$. Les matrices $C_{1q}$ du premier type sont telles que

$$C_{1q} B_q = 0; \tag{C$_\text{I}$}$$

$$C_{1q} A_q = A_q C_{1q}, \tag{D$_\text{I}$}$$

tandis que pour les matrices $C_{2q}$ du second type, on a de même

$$C_{2q} A_q = 0; \tag{C$_\text{II}$}$$

$$C_{2q} B_q = B_q C_{2q}. \tag{D$_\text{II}$}$$

Les matrices $C_q A''_q (C_q B''_q)$ associées à une matrice réelle $C_q$ qui commute avec $M_q$ sont du type $C_{1q} (C_{2q})$; et $C_q$ est combinaison de matrices des deux types.

3° On peut astreindre les matrices cherchées à être symétriques ou antisymétriques.

Appliquée aux matrices $C_{1q}$ et $C_{2q}$, cette condition revient à substituer aux relations $(D_I)$ et $(D_{II})$ les conditions :

(E) $C_{1q} A_q$ et $C_{2q} B_q$ sont symétriques (antisymétriques) avec $C_{1q}$ et $C_{2q}$.

4° Il suffit d'appliquer les conditions $(C_I)$ et (E), ou $(C_{II})$ et (E), à une matrice inconnue symétrique ou antisymétrique pour déterminer des relations entre termes. Les termes inconnus qui subsistent donnent le nombre de matrices indépendantes, du type $C_{1q}$ $(C_{2q})$, symétriques ou antisymétriques.

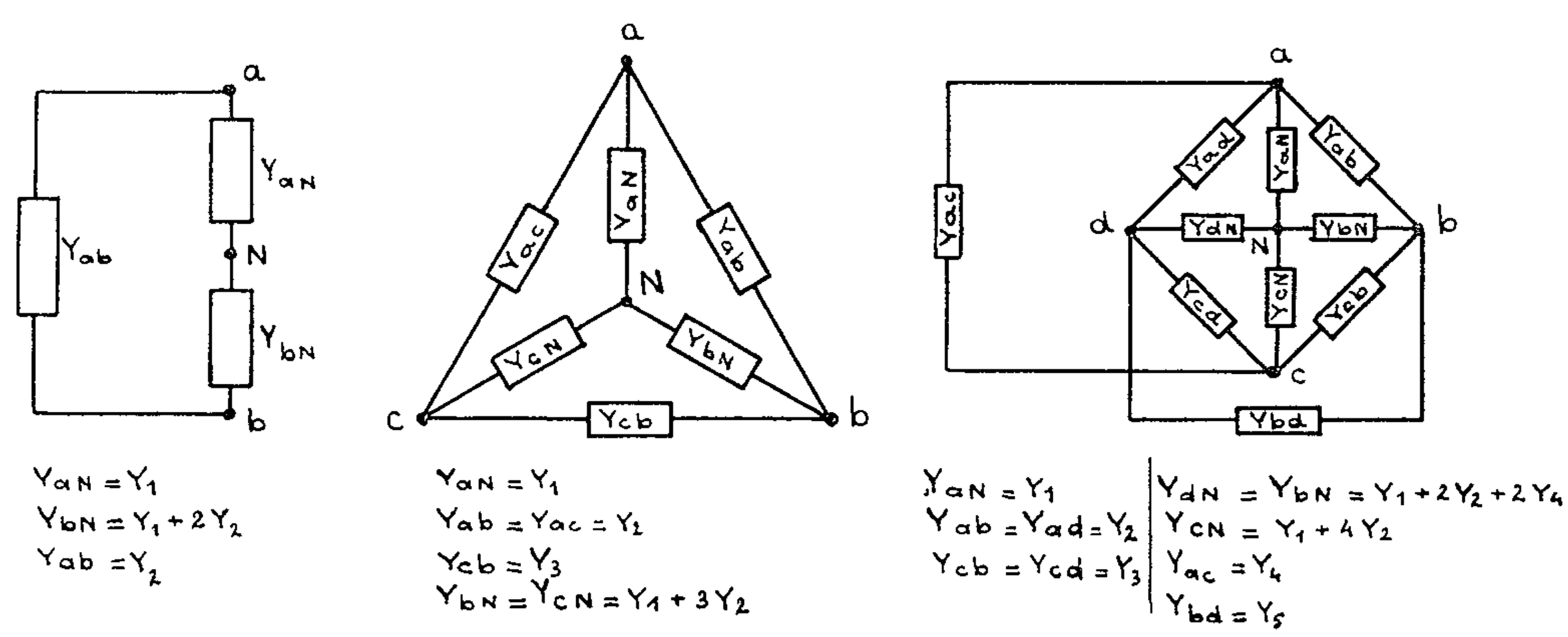



Fig. 1.

*Résultats.* — Par cette méthode, on obtient respectivement pour $q = 2$, $q = 3$, $q = 4$, les matrices $C_q$ symétriques et antisymétriques suivantes :

$q = 2$ :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};$$

$q = 3$ :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix};$$

$q = 4$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -2 & 1 \\ -1 & 0 & -1 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Les matrices symétriques s'interprètent comme matrices admittances (ou impédances) de systèmes passifs.

Aux matrices des cas $q = 2$ et $q = 3$, de même qu'aux cinq matrices symétriques du cas $q = 4$, on associe ainsi les systèmes invariants passifs de la figure 1.

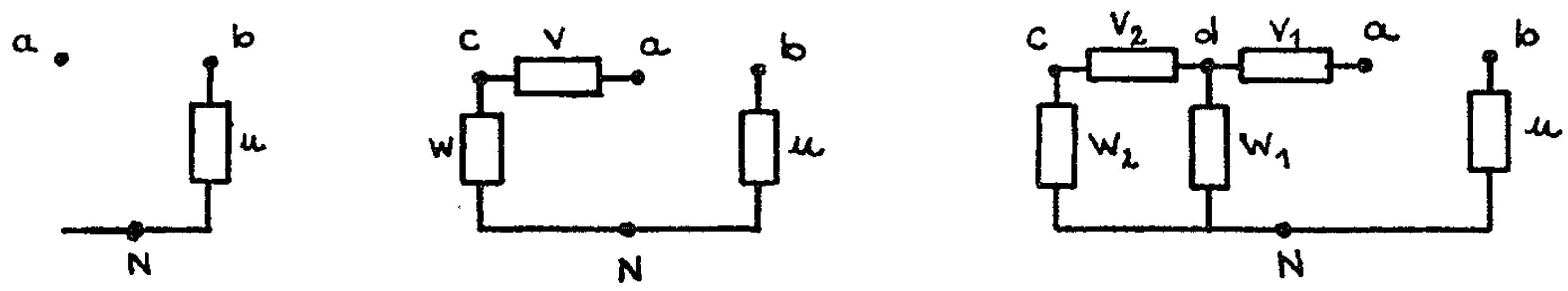



Fig. 2.

Les systèmes passifs d'ordre 2, 3 et 4 peuvent donc être considérés comme formés des systèmes précédents en parallèle sur les systèmes suivants :

La matrice antisymétrique du cas $q = 4$ peut s'interpréter comme matrice de couplage entre enroulements de machines tournantes à collecteur.

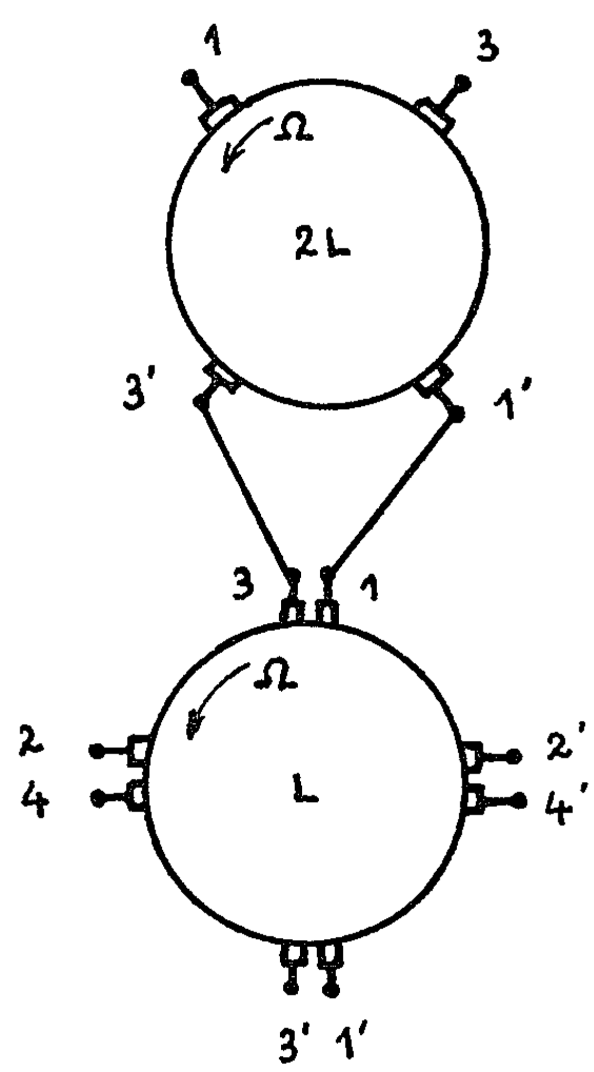



Fig. 3.

Par exemple, les circuits des deux rotors représentés sur la figure 3, d'inductance 2 L et L, tournant à la même vitesse et connectés comme il est indiqué, présentent une matrice de couplage invariante.

*Conclusion.* — Cette méthode directe permet de déterminer dans les cas simples les réseaux invariants dans le passage aux composantes symé-

triques. Comme cependant son usage se complique très rapidement avec le nombre de phases, et qu'en outre, on ne connaît pas d'avance le nombre des matrices indépendantes, nous serons conduits à exposer une méthode plus puissante.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Ku, *Transient Analysis of rotating Machinery and stationary Networks by means of rotating reference frames* (*T.A.I.E.E.*, 70, Part. 1, 1951, p. 943-957).

(*Laboratoire d'Analogies de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique de Nancy.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Étude en émission de la raie de résonance* 1469,6 Å *du xénon et des bandes satellites induites dans son voisinage par la pression de gaz étrangers.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Rupin** et **Stéphane Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des bandes satellites ont été observées en émission du côté des courtes longueurs d'onde de la raie de résonance 1469,6 Å de xénon en présence de néon, d'argon et de krypton; ces bandes sont d'autant plus éloignées de la raie principale que le perturbateur est plus léger. Avec l'hélium, on observe seulement un élargissement presque symétrique de la raie. Avec le xénon pur, la raie émise présente une forte asymétrie du côté des grandes longueurs d'onde.

On sait que des bandes « satellites » peuvent être observées dans les spectres d'absorption, de fluorescence et d'émission près de nombreuses raies spectrales en présence de perturbateurs de nature différente de la particule optiquement active [(1), (2), (3)]. Les principales observations ont été faites avec la série principale des métaux alcalins et les raies de résonance du mercure. Il nous a semblé utile de rechercher si de telles bandes apparaissent près de la raie de résonance 1469,6 Å du xénon, qui présente l'avantage d'être un gaz rare et d'avoir été très fréquemment utilisé comme perturbateur pour l'observation de bandes satellites près des raies d'autres éléments.

Les premières mesures ont été effectuées en émission, mais on sait que généralement la position des bandes satellites observées en émission coïncide avec celle des mêmes bandes observées en absorption [(4), (5)], les effets de la pression et de la température étant, en général, peu marqués sur la position des bandes satellites à basse pression [(2), (6)].

Le spectrographe à réseau concave de 1 m de rayon de courbure a été déjà décrit (4); la dispersion est de 8,5 Å/mm environ. Plusieurs types de sources ont été utilisés; les meilleurs résultats s'obtiennent avec la source schématisée sur la figure 1. Cette source formée de trois pièces de pyrex A, B, C, assemblées par collage est munie d'une fenêtre de fluorure de lithium clivé. La forme du capillaire refroidi par un courant d'eau permet à la décharge d'avancer suffisamment près de la fenêtre, pour limiter la réabsorption, et de la fente du spectrographe, pour éviter tout système de focalisation; les électrodes sont en fil d'aluminium. La source se relie à un bâti de pompage permettant d'obtenir un vide de $10^{-5}$ mm de mercure et d'effectuer le remplissage en mesurant la pression des gaz introduits. Une étude spectrographique préalable de ceux-ci nous a permis de vérifier qu'ils n'émettent aucune raie due à une impureté possible dans la région des raies de résonance du xénon. La source est alimentée par une tension alternative de 2 à 3 000 V; l'intensité est maintenue aux environs de 100 mA, ce qui doit permettre d'obtenir le

degré d'ionisation le plus favorable à l'émission des raies de résonance du xénon ([7]).

La figure 2 représente les profils obtenus à l'aide d'un microdensitomètre Vassy, pour la raie 1469,6 Å, émise avec une pression de 3 mm de mercure de xénon pur (*a*), ou une pression partielle de 3 mm de xénon en présence d'un autre gaz rare (*b*, *c*, *d*, *e*) sous une pression partielle de 20 à 150 mm; entre ces limites, la pression du gaz étranger ne modifie pas, d'une manière appréciable, la position des bandes observées.

Pour tous ces profils, on observe une réabsorption de la raie 1469,6 Å par les atomes de xénon situés entre l'extrémité du capillaire et la fenêtre; le centre de cette raie sert de repère pour mesurer la position des bandes satellites. Le profil (*a*), obtenu avec le xénon pur, présente une forte

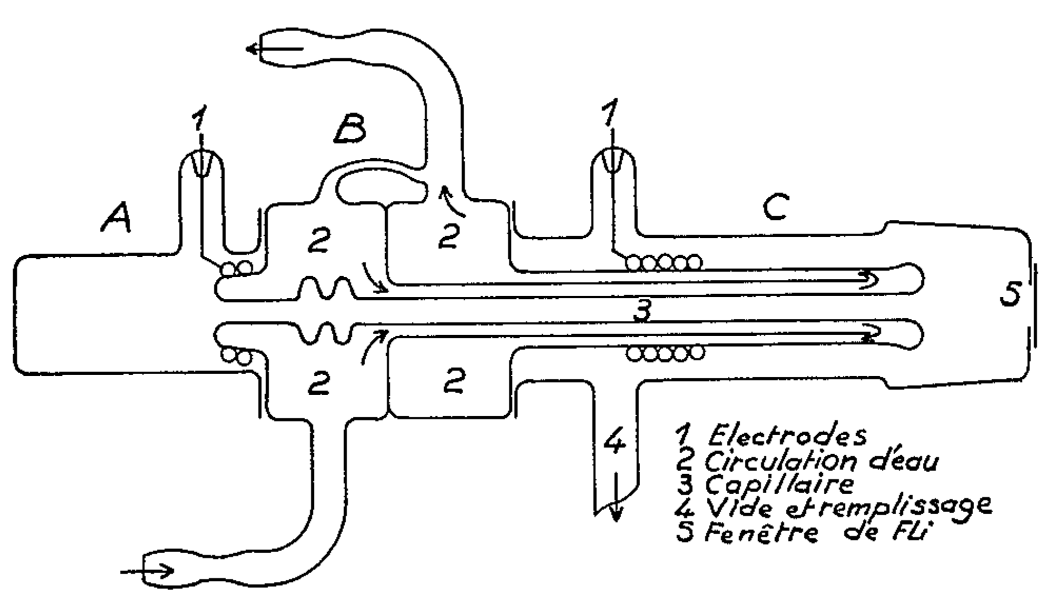



Fig. 1.

asymétrie du côté des grandes longueurs d'onde, qui peut être attribuée aux forces de résonance entre atomes de xénon à la température régnant au sein de la décharge; ceci est en accord avec les mesures déjà faites sur l'absorption du xénon en fonction de la pression et de la température ([8]); on peut aussi rapprocher ce résultat des mesures faites sur l'absorption des raies de résonance du mercure ([4]) et des métaux alcalins ([2]) par la vapeur du métal pur, pour lesquelles on observe des asymétries comparables; nous avons également remarqué une asymétrie vers les grandes longueurs d'onde avec la raie de résonance 1235,8 Å du krypton.

Avec l'hélium, la raie s'élargit d'une manière presque symétrique sans apparition de bande satellite; avec le néon, l'argon et le krypton, il apparaît, du côté des courtes longueurs d'onde, deux bandes satellites, qui se superposent au flanc de la raie 1469,6 Å élargie; leurs distances au centre de cette raie sont environ 5,5 et 3,5 Å avec le néon; 5,3 et 2,2 Å avec l'argon; 3,7 et 0,9 Å avec le krypton (ces valeurs ont été obtenues après une étude comparative de plusieurs spectres, avec une erreur évaluée à $\pm$ 0,2 Å). Comme pour les bandes observées du côté des courtes longueurs d'onde des raies du mercure et des métaux alcalins [([3]), ([4])], on peut remarquer

que ces bandes sont d'autant plus éloignées de la raie principale que le perturbateur est plus léger.

On sait que les bandes satellites sont généralement attribuées à des transitions entre les niveaux d'énergie de la particule optiquement active, perturbés au moment du choc avec les particules étrangères. Plusieurs possibilités ont été envisagées [(8), (9)]; la plus vraisemblable dans le cas présent consisterait à admettre que la dégénérescence du niveau supérieur, pour lequel J = 1 (10), se trouve levée au moment du choc, entraînant une séparation des niveaux M = 0 et M = ± 1; la raie principale serait alors due aux transitions entre le niveau M = 0 et le niveau de base et

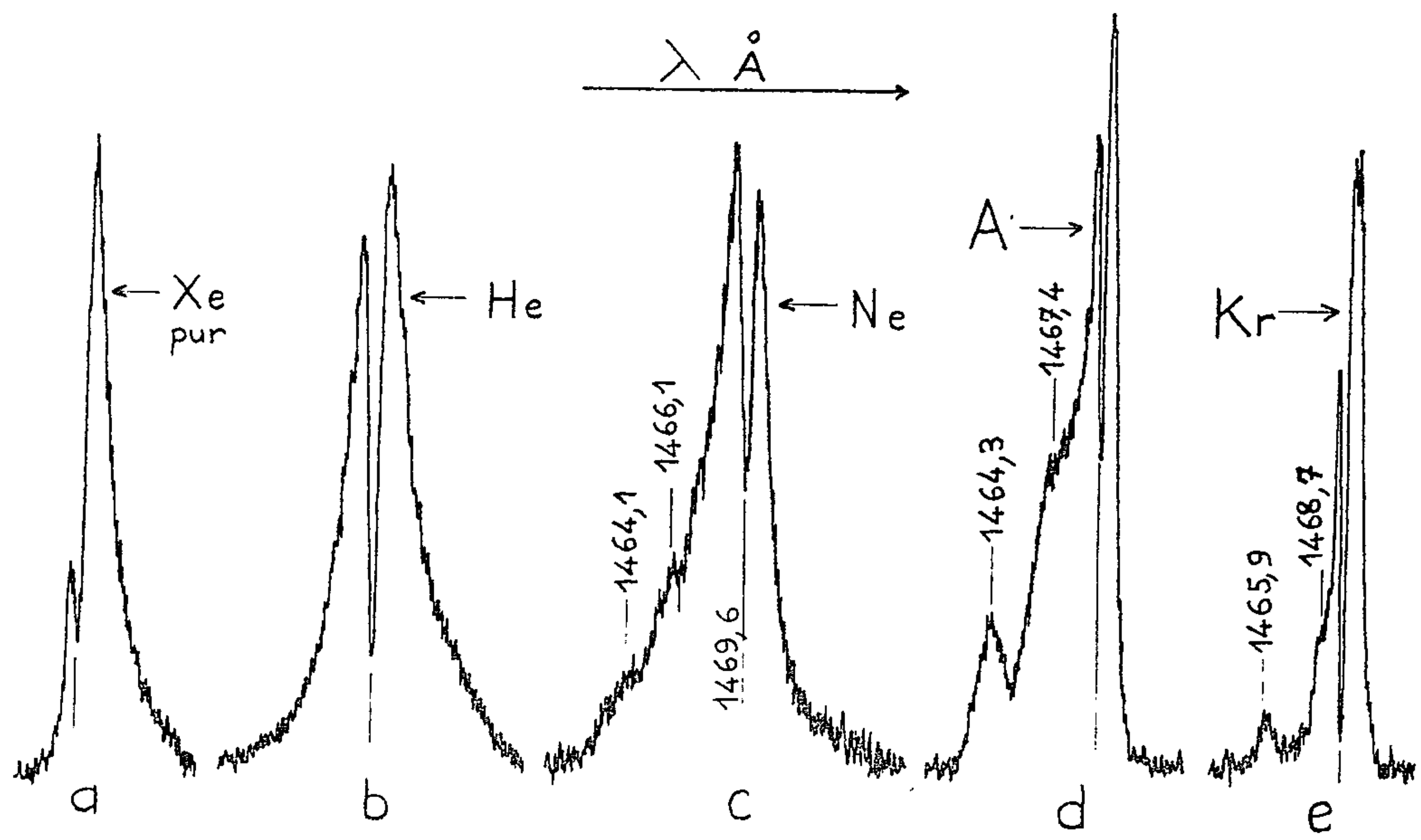



Fig. 2.

la bande satellite la plus éloignée du centre de la raie non perturbée aux transitions entre le niveau M = ± 1 et le niveau de base. Toutefois cette interprétation n'explique pas simplement la présence de deux bandes satellites avec un même atome perturbateur et les conclusions qu'on peut en tirer sur la position, la largeur et l'intensité des bandes satellites conservent un caractère qualitatif. D'une manière générale, tous les essais d'interprétation des bandes satellites effectués jusqu'ici présentent encore un caractère qualitatif, et on ne connaît pas, par exemple, de relation simple entre la position des bandes satellites observées près d'une raie spectrale et les propriétés physiques de l'élément perturbateur. Les principaux résultats expérimentaux obtenus jusqu'à maintenant concernaient le mercure et les métaux alcalins. Nous espérons que l'observation de bandes satellites près des raies de résonance des gaz rares permettra de formuler des hypothèses plus précises sur la nature de ces bandes, les gaz rares ayant été très fréquemment utilisés comme atomes perturbateurs, mais non comme atomes perturbés. On peut, en particulier, envisager

une étude réciproque de deux atomes, chacun jouant le rôle d'atome perturbateur et d'atome perturbé; toutefois les mesures sont difficiles à poursuivre en émission : des essais effectués avec le krypton perturbé par le xénon n'ont pas encore abouti, faute de pouvoir observer convenablement la raie de résonance du krypton en présence d'un gros excès de xénon; on sait, en effet, que dans un mélange de gaz rares, la plus grande partie de l'énergie d'excitation est utilisée par le gaz dont l'énergie d'excitation est la plus faible (11). Ces mesures doivent être reprises en absorption. Avant de tenter de préciser les hypothèses déjà faites sur la nature des bandes satellites qui, lorsqu'elles seront vraiment satisfaisantes, permettront d'en déduire d'importants renseignements sur la nature et la grandeur des forces intermoléculaires, il nous semble également utile d'attendre les résultats des mesures actuellement en cours et destinées à mettre en évidence des bandes satellites possibles près des autres raies de résonance de gaz rares.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) S. Robin et Mme S. Robin, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 143.
(2) S. Y. Ch'en et M. Takeo, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 20.
(3) S. Y. Ch'en et R. A. Wilson, *Physica*, 27, 1961, p. 497.
(4) Mme S. Robin et S. Robin, *Revue d'Optique*, 37, 1958, p. 161.
(5) G. T. Lalos et G. L. Hammond, *Bull. Phys. Soc.*, 7, 1962, p. 458.
(6) A. Michels, H. De Kluiver et C. A. Ten Seldam, *Physica*, 25, 1959, p. 134.
(7) S. A. Yakoolev, *Opt. I Spektrosk S. S. S. R.*, 14, 1963, p. 716.
(8) J. C. Mc Lennan et R. Turnbull, *Proc. Roy. Soc.*, 139, 1933, p. 683.
(9) L. Klein et H. Margenau, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1556.
(10) C. A. Cook, *Argon Helium and the Rare Gases*, I, New York, 1961.
(11) Y. Tanaka, *Advances in Molecular Spectroscopy*, 1962, p. 557.

(*Laboratoire de Spectroscopie de la Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Effet laser dans des mélanges mercure-gaz rares.* Note (*) de MM. **Guy Convert**, **Marc Armand** et **Philippe Martinot-Lagarde**, présentée par M. Maurice Ponte.

1. *Introduction.* — Nous avons mis en évidence, dans un mélange mercure-argon une raie laser dans le bleu. La longueur d'onde mesurée avec un spectroscope à réseau est de 4 764 ± 5 Å. Cette raie serait la plus courte longueur d'onde laser observée actuellement, à notre connaissance [1], dans des lasers à gaz.

2. *Conditions expérimentales.* — Le laser utilisé ici est excité en impulsions d'environ 10 kV, 1 μs, la fréquence de répétition est de l'ordre de 400 p/s.

Le tube a une longueur de 2,40 m et un diamètre de 6 mm; il est fermé par des fenêtres à l'incidence brewstérienne. Les miroirs confocaux ont un revêtement diélectrique destiné à fournir un maximum de réflexion (> 99 %) pour la longueur d'onde de 5 225 Å. Le tube est placé dans une étuve chauffée à environ 100°. La pression du mercure est réglée par la température du réservoir à mercure, placé à l'extérieur de l'étuve et chauffé indépendamment. Sa température optimale se situe vers 60°C. La pression d'argon est voisine de 100 μ.

Le gain de la raie peut être estimé à environ 5 % par mètre; en effet, l'introduction d'une lame de quartz pratiquement normale au faisceau, ne détruit pas l'oscillation. Celle-ci est observée également lorsqu'on n'excite qu'une moitié du tube.

3. *Interprétation.* — La précision de notre mesure de longueur d'onde ne permet pas de décider si cette raie est émise par le mercure ou par l'argon. Quoiqu'il en soit, la raie est voisine d'une raie spontanée du mercure II, à 4 762,2 Å qui correspond à la transition

$$4\,762,2\ \text{Å} : \quad 5^2\,F_{\frac{5}{2}} \rightarrow 9^2G \quad (^2).$$

Elle est également voisine d'une raie de l'argon :

$$4\,768,7\ \text{Å} : \quad 2p_{10} \rightarrow 6s''_1 \quad (^3).$$

Les situations voisines des niveaux d'énergie de l'argon et du mercure II font supposer que les collisions de seconde espèce pourraient être responsables de l'inversion de population.

4. *Autres raies laser observées.* — Dans un mélange hélium-mercure, nous obtenons, en accord avec des expériences antérieures [4], une raie orange intense à 6150 Å et une raie verte à 5 677 Å, dues à des niveaux du mercure II. La raie orange possède un gain extrêmement élevé de l'ordre de 30 % par mètre, et oscille facilement avec des miroirs argentés, en régime pulsé.

D'autre part, dans une décharge continue effectuée dans du mercure pur, nous observons deux raies laser dans l'infrarouge moyen : 5,88 ± 0,01 et 6,49 ± 0,01 μ.

La précision des mesures ne permet pas une identification certaine. On peut supposer qu'elles correspondent aux raies :

$$5d^9\,6s^2\,6p\,1\,P_1^0 \rightarrow 7^3D_2 \quad (5{,}864\,\mu)$$

et

$$9^1S_0 \rightarrow 8^1P_1 \quad (6{,}489\,\mu)$$

ou

$$11^3P_1 \rightarrow 10^3S_1 \quad (6{,}477\,\mu).$$

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Dans des conditions analogues, le laboratoire américain de la C$^{ie}$ Energy Systems Inc. a obtenu une raie verte à 5 225 Å (*Electronics*, janvier 1964, p. 17).

(2) *American Institute of Physics Handbook*.

(3) LANDOLT et BORNSTEIN, *Atomen und Ionen*, p. 70.

(4) W. E. BELL, *Appl. Phys. Lett.*, 15 janvier 1964, p. 34.

(*Laboratoires de la C. S. F., Corbeville, par Orsay, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structures fines de la bande induite par la pression dans la bande fondamentale de vibration-rotation de la molécule d'acide fluorhydrique.* Note (*) de MM. **Merle Robert Atwood** et **Hai Vu**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude de la bande induite dans le spectre de vibration-rotation de la molécule HF en solution dans A, Kr, $H_2$, $N_2$, CO, $CO_2$, $SF_6$ et HCl à basse pression (jusqu'à quelques dizaines d'atmosphères). Mesure de son déplacement par rapport à $\nu_0$ (centre de la bande de HF libre), dès son apparition, et mise en évidence d'une structure fine dans le cas des perturbateurs A, Kr et $SF_6$.

Les spectres des bandes de vibration-rotation d'une molécule polaire en solution dans un gaz étranger montrent une bande induite à un emplacement voisin de celui de la branche Q interdite dans la molécule libre [([1]) à ([4])]. L'étude de cette bande avait été faite jusqu'ici avec un spectromètre à faible résolution (largeur spectrale équivalente de la fente : 3 à 5 $cm^{-1}$).

Récemment, Rank et coll. ([5]) ont observé cette bande induite dans le spectre de la bande fondamentale de vibration-rotation de HCl, pour une pression de gaz étranger voisine de la pression normale, en utilisant un pouvoir de résolution élevé (supérieur à $10^5$). Avec les perturbateurs A, Kr et Xe, ces auteurs ont observé les structures fines de cette bande, qui se trouvent entre les raies « permanentes » P (1) et R (0).

Dans la présente étude, nous avons cherché à mettre en évidence ces structures fines pour la bande induite de HF perturbée par A, Kr, $H_2$, $N_2$, CO, $CO_2$, $SF_6$ et HCl, à la température ambiante, et de HF perturbée par l'argon entre — 50 et + 100°C. L'étude se fait avec un spectromètre (modèle Perkin-Elmer 12 G) à résolution moyenne (fente spectrale équivalente : 0,5 $cm^{-1}$). Nous employons une longueur d'absorption de 100 cm, des pressions partielles de HF comprises entre 80 et 120 mm de mercure, et des pressions relativement peu élevées des gaz perturbateurs variant de 2 à 100 atm. Aux pressions plus élevées, l'élargissement de la bande induite est tel que l'observation des structures fines n'est plus possible. Nous n'observons pas, aux pressions modérées employées dans cette étude, de bande induite avec $H_2$. Avec $N_2$, CO, $CO_2$ et HCl, la bande induite reste très large et très déplacée dès son apparition, se trouvant, soit sous la raie P (1) (pour $N_2$ et CO), soit entre P (1) et P (2) (pour $CO_2$ et HCl); ainsi, il ne nous est pas possible de déterminer avec certitude si cette bande présente ou non une structure fine dans le cas de ces perturbateurs. Par contre, avec les gaz rares argon et krypton, ainsi que pour $SF_6$, une structure fine se met en évidence.

La figure 1 montre la structure fine induite par l'argon pour les densités relatives comprises entre 3,6 et 66 amagats. On voit deux maximums importants, dont l'un se trouve à 3 946,5 $cm^{-1}$ et l'autre à 3 958,2 $cm^{-1}$. On remarque, en plus, quatre maximums faibles à 3 943,7, 3 950,8, 3 966,6 et 3 970,2 $cm^{-1}$. Ces deux derniers se trouvent donc du côté des grandes fréquences de $\nu_0$ ($\nu_0 = 3\,961,64$ $cm^{-1}$).

Entre les raies P (1) et R (0), il n'y a qu'une seule bande faible attribuée par Smith [6] aux dimères de HF. Cette bande se trouve à 3 964,5 $cm^{-1}$ et elle possède à peu près la même intensité que les maximums à 3 966,6

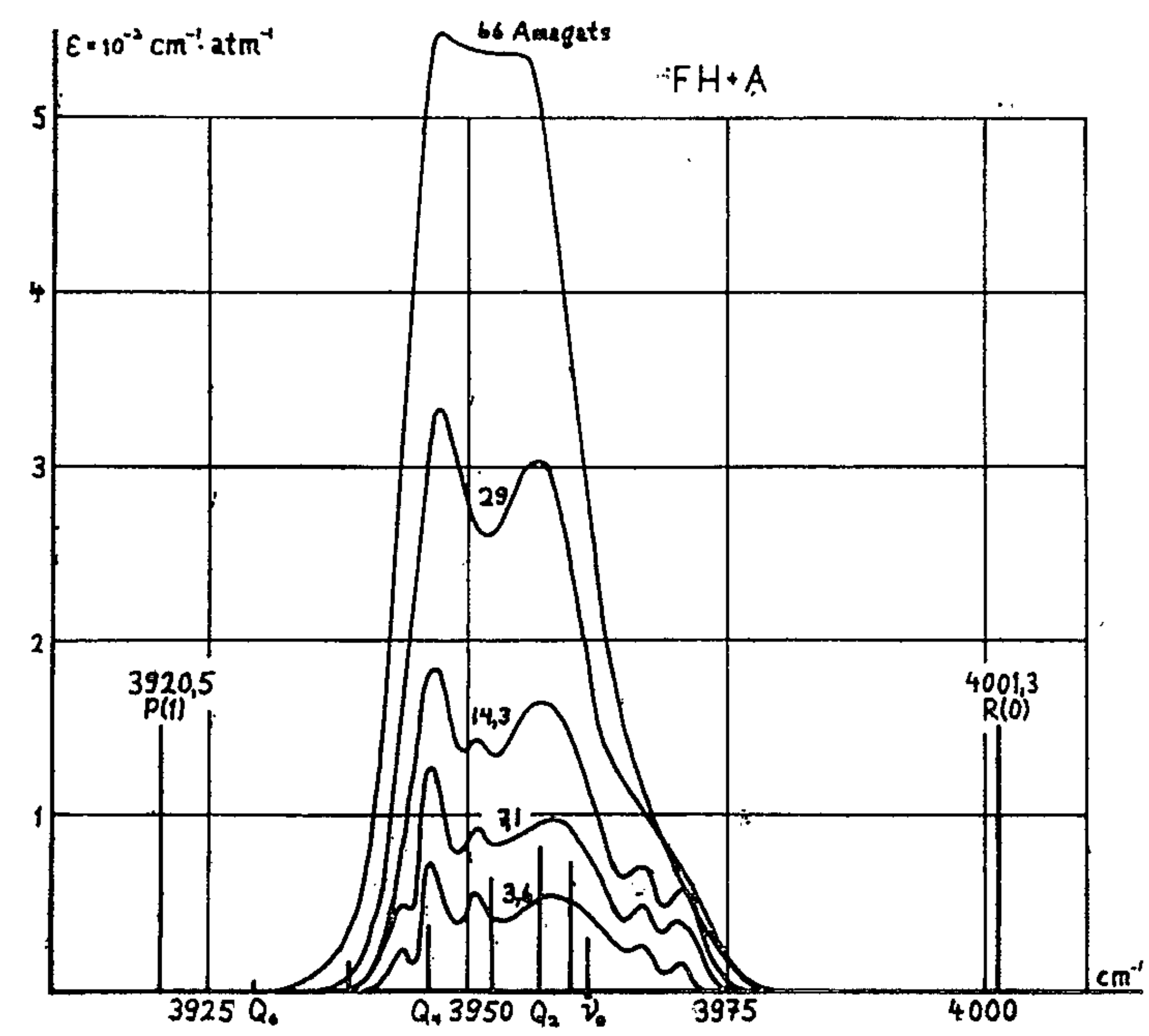



Fig. 1.

et 3 970,2 $cm^{-1}$ qu'on observe avec l'argon à 3,6 amagats. Son élargissement en fonction de la densité perturbatrice est très rapide.

Lorsqu'on augmente la densité perturbatrice, les quatre maximums secondaires s'élargissent et ne sont plus observables à partir de 25 amagats d'argon. En outre, les deux maximums principaux, tout en s'élargissant, se rapprochent l'un de l'autre, celui à 3 946,5 $cm^{-1}$ se déplaçant vers les grandes fréquences et celui à 3 958,2 $cm^{-1}$ vers les faibles fréquences. Ainsi, à partir de 70 amagats d'argon, on ne voit plus qu'une seule bande large. En bas de la figure, nous avons représenté les raies de la branche Q de HF dont les fréquences ont été calculées en supposant que dans la molécule libre, la règle de sélection $\Delta J = 0$ est permise. La hauteur de chaque raie $Q_n$ indique son intensité relative à $Q_0$, alors que les traits P (1) et R (0) indiquent seulement l'emplacement de ces deux raies et nullement leurs intensités; en effet, les raies permanentes P(1) et R (0) sont de l'ordre de 100 fois plus intenses que la bande induite.

On voit que la raie à 3 958,2 cm$^{-1}$ correspond grossièrement à l'enveloppe commune des raies $Q_0$, $Q_1$, $Q_2$ et $Q_3$; mais la raie à 3 946,5 cm$^{-1}$, bien qu'elle se trouve à peu près à la même fréquence que $Q_1$ est trop intense pour qu'on puisse l'attribuer à $Q_1$ seul.

Sur la figure 2, nous avons rassemblé les profils obtenus avec les perturbateurs A, Kr et $SF_6$ ([8]). On voit que pour Kr et $SF_6$ aucune coïncidence avec les fréquences $Q_n$ ne peut être relevée.

On constate en plus que, pour la même densité relative du perturbateur, la bande induite par Kr est plus forte que celle induite par A. La surface

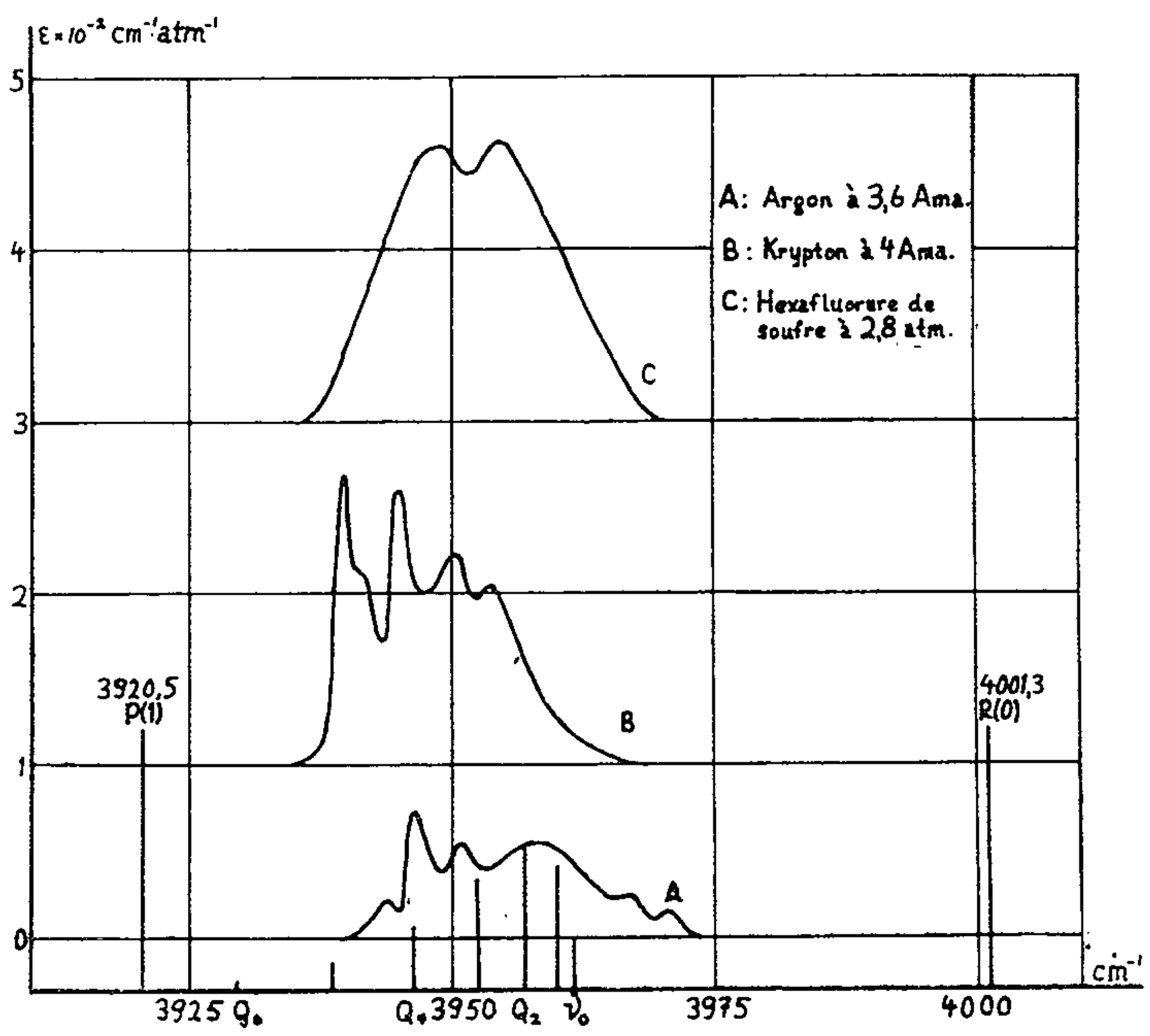



Fig. 2.

intégrée de la bande induite varie linéairement en fonction de la densité perturbatrice, et, pour la pente de la droite, nous avons trouvé pour l'argon la valeur 2.10$^{-2}$ cm$^{-2}$.atm$^{-1}$/amagat et, pour le krypton, la valeur 6.10$^{-2}$ cm$^{-2}$.atm$^{-1}$/amagat, soit une valeur trois fois plus grande.

Nous avons aussi étudié l'effet de la température sur la bande induite à densité constante. Entre + 25 et + 100°C, la surface intégrée de la bande induite décroît à peu près linéairement en fonction de l'accroissement de la température, la pente étant de — 0,09.10$^{-2}$.cm$^{-2}$.atm$^{-1}$/°C, valeur qui est du même ordre de grandeur que celui obtenu par Vu ([1]) sur la bande induite de HCl. Par ailleurs, on n'observe pas de variation de l'intensité relative des composantes de la bande induite en fonction de la température, mais il faut mentionner que les déterminations d'intensité sont très fortement gênées par l'effet de la polymérisation de HF.

Nous venons de voir que la fréquence, ainsi que le profil et les structures de la bande induite apparaîssent fortement dépendants de la nature du

perturbateur. Nous avons déjà montré dans des études antérieures que certains résultats expérimentaux, notamment ceux obtenus à basse pression et à basse température sur le déplacement initial de bande, peuvent s'expliquer avec l'hypothèse de formation de complexes entre une molécule polaire et une molécule perturbatrice [(1) et (7)]. Les structures fines que nous observons semblent corroborer cette hypothèse.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) H. Vu, *J. Rech. C. N. R. S.*, 11, n° 53, 1960, p. 313.
(2) R. Coulon, *J. Rech. C. N. R. S.*, 9, n° 45, 1958, p. 305.
(3) B. Vodar, *Spectroch. Acta*, 14, 1959, p. 213; *Proc. Conf. Molec. Spect.*, Pergamon Press, 1958, p. 241; *Proc. Roy. Soc.*, A, 255, 1960, p. 44.
(4) M. Atwood et H. Vu, *Comptes rendus*, Acad. Sc. Paris, 250, 1960, p. 3816.
(5) D. H. Rank, B. S. Rao et T. A. Wiggins, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2511.
(6) D. F. Smith, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1040.
(7) B. Vodar et H. Vu, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, 3, 1963, p. 397.
(8) Ne connaissant pas les équations d'état de $SF_6$, nous avons donné la pression de $SF_6$ en atmosphères et non pas sa densité en amagats.

*(Laboratoire des Hautes Pressions,
C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)*

EFFET RAMAN. — *Mesures relatives à l'effet Raman stimulé.* Note (*) de MM. **Georges Bret** et **Guy Mayer**, présentée par M. Maurice Ponte.

Irradiée par une onde intense de fréquence $\nu_0$, les substances ayant des modes de vibration de fréquence $\nu_a$ donnant lieu à un effet Raman deviennent amplificatrices à la fréquence $\nu_0 - \nu_a$. Ce phénomène a été mesuré en ondes progressives dans le benzène et le nitrobenzène.

Ehrenfest et Einstein [1] ont montré que, dans les processus où un photon de fréquence $\nu_0$ est transformé en un photon de fréquence différente $\nu_R$ par l'intermédiaire d'un système qui garde ou donne la différence d'énergie correspondante, le nombre de transformations $\nu_0 \rightarrow \nu_R$ par unité de temps est donné par

$$\frac{dn}{dt} = N\rho(\nu_0)[A + B\rho(\nu_R)], \tag{1}$$

N est le nombre de systèmes dans l'état d'énergie qui permet la transformation $\nu_0 \rightarrow \nu_R$; $\rho(\nu_0)$ et $\rho(\nu_R)$ sont les densités d'énergie aux fréquences $\nu_0$ et $\nu_R$. Le rapport B/A ne dépend que de $\nu_R$. C'est le terme en A qui donne l'effet Raman normal. Le terme en B se manifesta pour la première fois quand Woodbury et coll. [2] observèrent un effet Raman exceptionnellement intense dans des substances placées entre les miroirs d'un laser déclenché; Hellwarth [3] donna de ces effets une explication générale conforme à l'équation (1); Garmire et coll. [4] explicitèrent le terme en B par un modèle classique.

De l'équation (1) on peut déduire que dans les cas où B $\rho(\nu_R)$ est grande devant A, l'accroissement d'énergie $\Delta I(\nu_R)$ d'une onde progressive $\nu_R$ par unité de longueur $\Delta x$ parcourue dans la substance active irradiée par une onde d'intensité $I(\nu_0)$ est donné par

$$\Delta I(\nu_R) = k\, I(\nu_0)\, I(\nu_R)\, \Delta x. \tag{2}$$

C'est la mesure expérimentale de ce coefficient $k$ qui fait l'objet de la présente Note.

La figure 1 montre notre dispositif : Un laser déclenché est schématisé entre les miroirs $m_1$ et $m_2$.

Il contient une cuve $C_1$. Si celle-ci est remplie de nitrobenzène, par exemple, le laser émettra outre la lumière rouge du rubis ($\lambda_0 = 6\,943$ Å), une raie Raman-Stokes ($\lambda_R = 7\,660$ Å). L'énergie du faisceau rouge peut atteindre 0,2 J sur une section de 0,3 cm² avec une divergence de 3 mrad. Le doublet $L_1L_2$ permet de réduire cette section à 0,075 cm² au prix d'une multiplication par 2 de la divergence.

Les réflectivités de $m_1$ et $m_2$ sont typiquement 0,95 et 0,30; I est l'interrupteur optique dont l'ouverture déclenche le laser quand les rubis R

et R′ ont été suffisamment excités par la lampe à éclairs E. Le calorimètre W mesure l'énergie émise à travers $m_1$; $l$ est une lame de verre; $F_1$ et $F_2$ sont des filtres qui protègent les photomultiplicateurs $PM_1$ et $PM_2$ contre la longueur d'onde $\lambda_0$ et transmettent $\lambda_R$. C'est dans la cuve d'expérience $C_2$ que se produit l'amplification à mesurer.

Le polariseur A permet d'analyser l'état de polarisation de la lumière. Au sortir de $m_2$ l'onde primaire rouge $\nu_0$ et l'onde Raman $\nu_R$ ont la même direction de polarisation linéaire; la lame biréfringente $\lambda$ est d'épaisseur telle que si cette direction est bissectrice de ses lignes neutres $\nu_0$ et $\nu_R$ en ressortent avec des polarisations orthogonales.

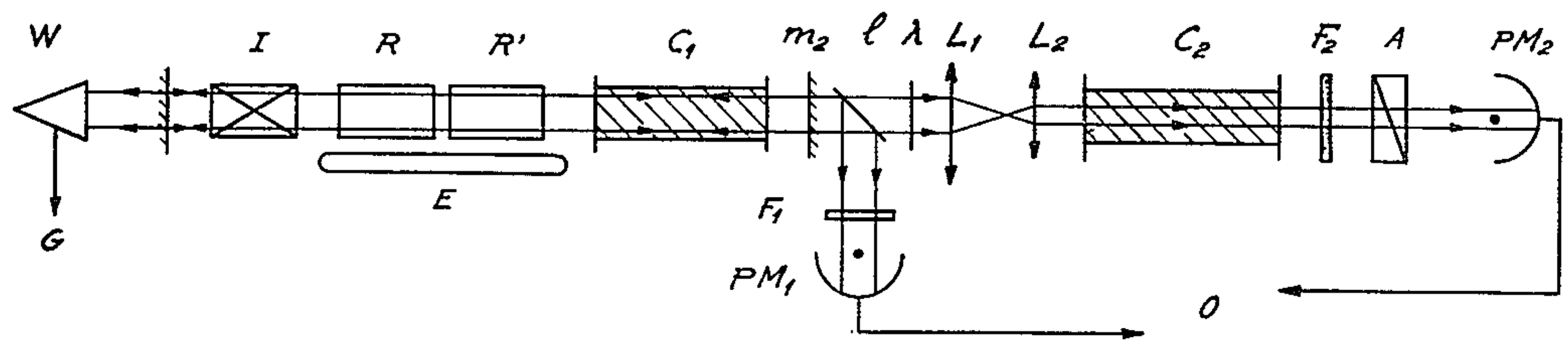



Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Les mesures d'amplifications sont faites sur l'onde $\nu_R$ en comparant les signaux reçus par $PM_1$ et $PM_2$. C'est l'onde $\nu_0$ qui rend le milieu amplificateur.

Dans toutes nos expériences, $C_1$ et $C_2$ étaient remplies du même liquide, tantôt le benzène, tantôt le nitrobenzène.

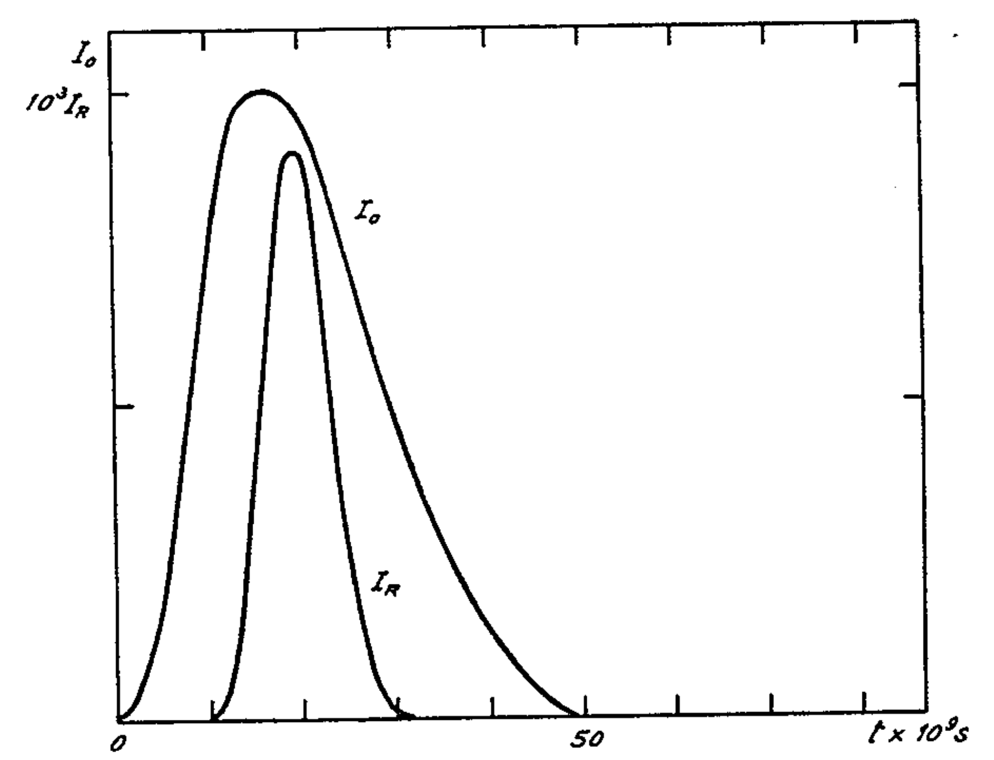



Fig. 2. — Cinétique des impulsions lumineuses primaire $I_0$ et Raman $I_R$.

Pour faire varier $I(\nu_R)$ dans $C_2$ sans modifier $I(\nu_0)$, des verres au néodyme Parra-Mantois ont été interposés en amont de $C_2$. Des verres Schott du type RG ont de même permis de modifier $I(\nu_0)$ sans modifier $I(\nu_R)$.

La figure 2 montre l'évolution dans le temps des intensités $I(\nu_0)$ et $I(\nu_R)$ émises par le laser. Le pouvoir de résolution de l'appareillage est de $3.10^{-9}$ s; $I(\nu_0)$ n'est pas constante pendant la durée de l'émission de $\nu_R$, ce qui

complique le calcul du $k$ de l'équation (2) à partir de nos mesures de gain G. Les constantes de temps de $PM_1$ et $PM_2$ ont été choisies supérieures à la durée de $\nu_R$. Les ordonnées $\log_e G$ cm$^{-1}$ des figures 3 et 4 seraient égales à $k$ si I ($\nu_0$) était constante. En fait,

$$G = \frac{\int I_R(t)\, e^{k.x I_0 t}\, dt}{\int I_R(t)\, dt}. \tag{3}$$

Les mesures sont faites sur une longueur de liquide $x = 20$ cm.

*Expérience en fonction de* I ($\nu_0$). — La figure 3 montre le gain dans le nitrobenzène en fonction du carré du champ électrique associé à l'onde $\nu_0$.

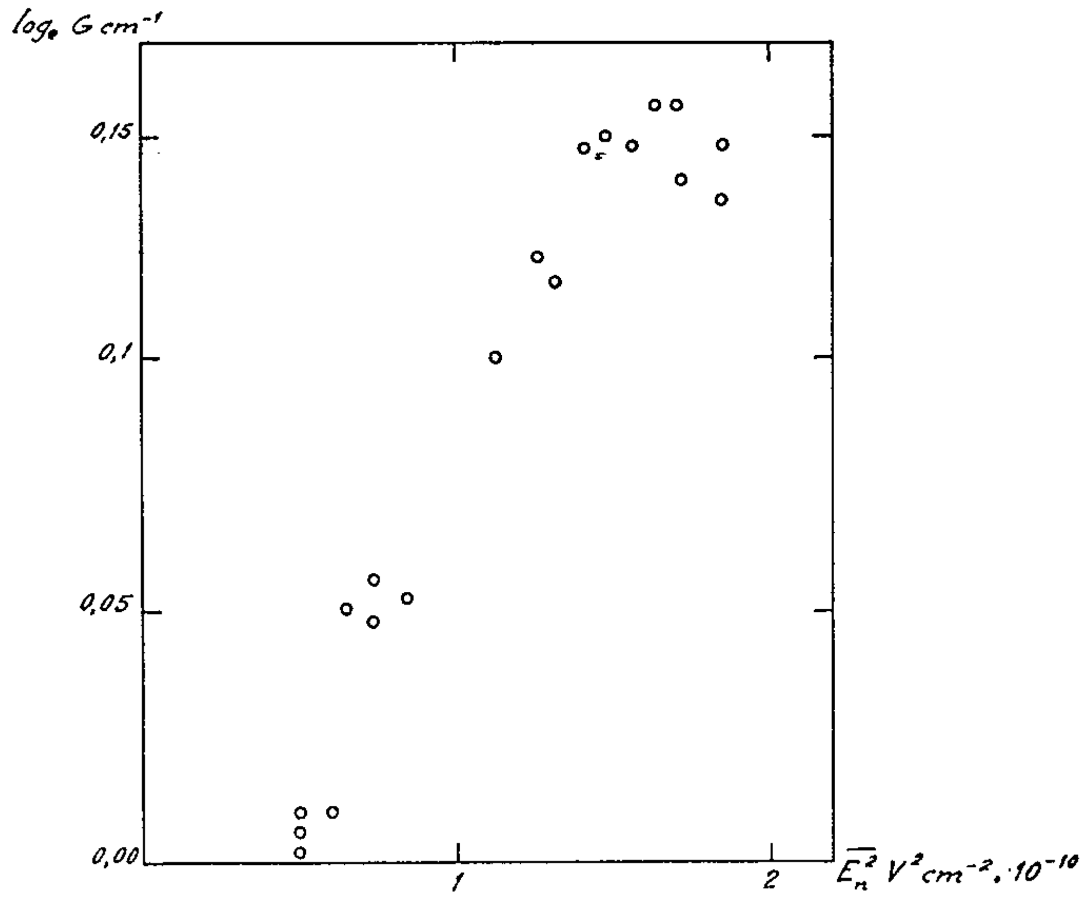



Fig. 3. — Gain optique à la fréquence $\nu_R$ en fonction du carré moyen du champ électrique à la fréquence $\nu_0$ (nitrobenzène, $\lambda_R = 7\,660$ Å).

A l'entrée de $C_2$, I ($\nu_R$) est de l'ordre de $10^{-3}$ I ($\nu_0$). Malgré la dispersion des points, $\log_e$ G semble plutôt proportionnel à I ($\nu_0$) comme le veut la théorie et non pas à toute autre puissance de I($\nu_0$). Évidemment, le groupe des points d'abscisses $\overline{E}_n^2$ les plus faibles sont au-dessous de la droite passant par l'origine qu'on pourrait esquisser, mais ils correspondent aux conditions expérimentales les plus difficiles.

*Expérience en fonction de* I ($\nu_R$). — La figure 4 montre la décroissance du gain dans le benzène en fonction du rapport $r$ de l'énergie Raman à l'énergie primaire à l'entrée de $C_2$. La saturation se fait sentir même lorsque $r$ ne vaut que $10^{-2}$. Il faut remarquer que l'impulsion Raman est deux ou trois fois plus brève que l'impulsion rouge. Ainsi quand $r$ vaut $10^{-2}$, I ($\nu_R$)/I ($\nu_0$) vaut 2 ou $3.10^{-2}$ à l'entrée de $C_2$ et 8 ou $12.10^{-2}$ à la sortie. Pour le point extrême de la courbe I ($\nu_R$)/I ($\nu_0$) atteint 0,4 ou 0,6

à la sortie de $C_2$. Ces expériences ont été faites avec une $I(\nu_0)$ correspondant à un carré moyen de champ électrique de $1{,}0 . 10^{10}\ V^2\ cm^{-2}$.

*Expérience en fonction de la polarisation.* — Quand, par l'artifice de la lame biréfringente $\lambda$, les directions de polarisation de $\nu_0$ et $\nu_R$ sont rendues orthogonales, il n'y a plus de gain mesurable. Toutes les mesures des figures 3 et 4 ont donc été faites avec ces directions parallèles.

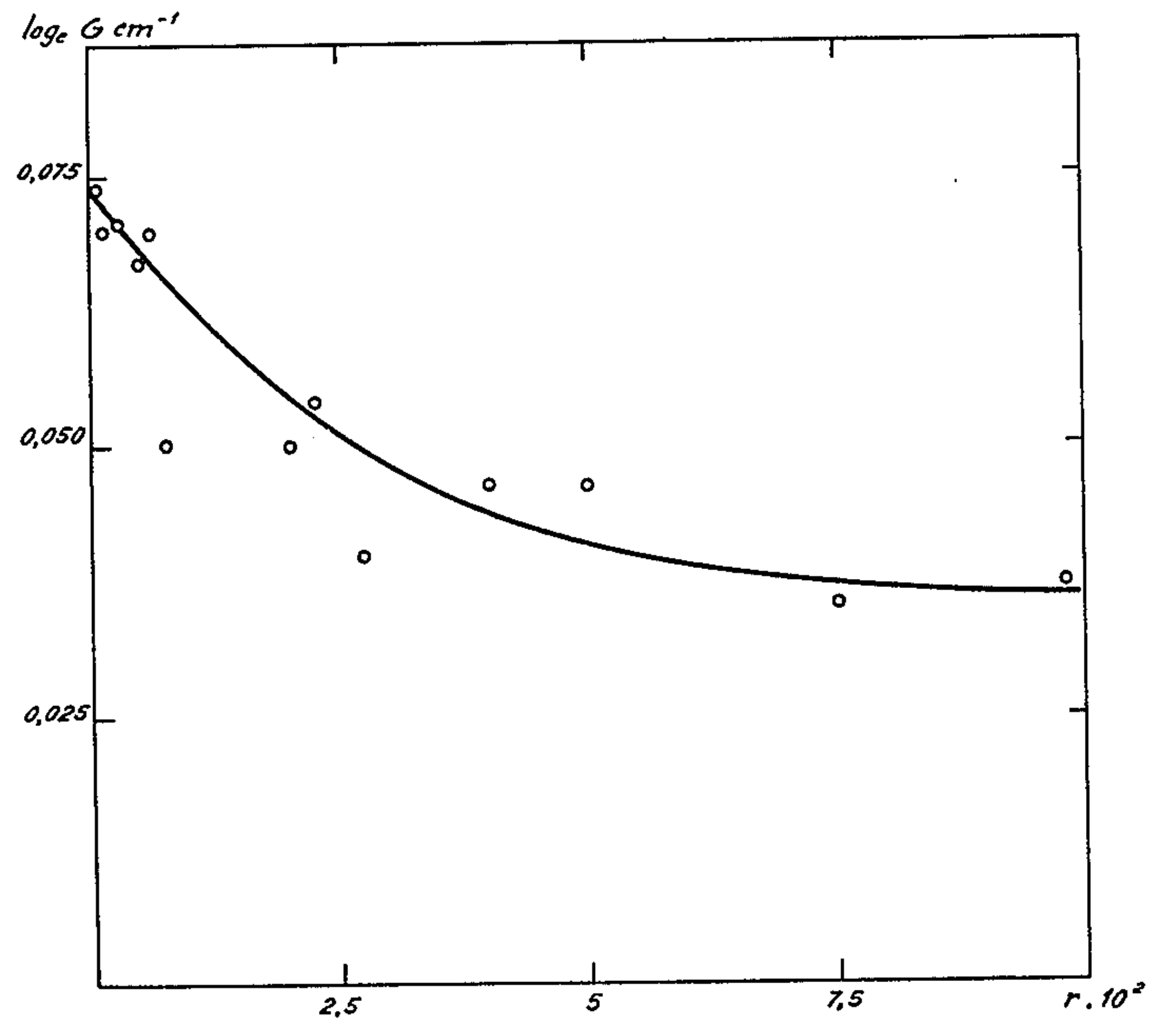



Fig. 4. — Gain optique à la fréquence $\nu_R$ en fonction du rapport $r = \int I_R(t)\, dt \Big/ \int I_0(t)\, dt$ dans le benzène ($\lambda_R = 7\,450$ Å).

Pour vérifier les théories [(3), (4)] de l'effet Raman stimulé, il reste à donner plus de précision à ces mesures, à étudier comment le gain varie en fonction de l'angle $\alpha$ des directions de propagation de $\nu_0$ et $\nu_R$ ($\alpha \simeq 0$ dans ces premières expériences) et à comparer les valeurs du coefficient B de l'équation (1) qu'on peut tirer des mesures de gain aux valeurs de A qu'on peut obtenir à partir de l'effet Raman normal.

(*) Séance du 9 mars 1964.


(1) P. Ehrenfest et A. Einstein, *Z. Physik*, 19, 1923, p. 301.
(2) E. J. Woodbury et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 455.
(3) R. W. Hellwarth, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 1850; *J. Appl. Opt.*, 2, 1963, p. 847.
(4) E. Garmire, F. Pandarese et C. H. Townes, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 160.


(*Laboratoires de la C. S. F., Corbeville par Orsay, Seine-et-Oise.*)

LUMINESCENCE. — *Symétrie du champ cristallin agissant sur l'ion* $Mn^{++}$ *dans les* ZnS (Mn). Note (*) de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Jean Lecomte.

Selon le modèle proposé, le centre luminogène constitué autour de l'activateur manganèse dans le sulfure de zinc ne renfermerait pas seulement un ion $Mn^{++}$ substitué dans un site Zn du réseau, mais cet ion serait associé à un ion chlore ou une lacune soufre. D'où une symétrie du type $C_{3v}$ au lieu de $T_d$.

Le sulfure de zinc (blende) appartient au groupe tétraédral $T_d$, qui est isomorphe du groupe octaédral O. Aussi les essais d'interprétation des spectres d'absorption [(1), (2)] ou de réflexion (3) de ZnS (Mn) ont-ils été conduits en admettant que l'ion activateur se trouve dans un champ cristallin à symétrie cubique.

Tandis que, pour les activateurs $Co^{++}$ et $Ni^{++}$ dans CdS et ZnS [(4), (5)] cette hypothèse a permis d'expliquer les principaux caractères des spectres observés, on semble avoir rencontré dans le cas de $Mn^{++}$ de sérieuses difficultés :

*a*. On a observé dans ZnS (Mn) cinq bandes d'absorption [(2), (3)] situées aux longueurs d'onde suivantes : 5 350, 4 950, 4 650, 4 300 et 3 950 A. Or dans l'hypothèse d'un champ cubique, le premier niveau excité $^4G$ de l'ion $Mn^{++}$ ne fournit que trois composantes distinctes (*fig.* 1 *b*), d'où les trois transitions :

$$^6A_1 \to {}^4T_1, \qquad {}^6A_1 \to {}^4T_2, \qquad {}^6A_1 \to {}^4E + {}^4A_1. \tag{1}$$

On se trouve alors conduit (3) à attribuer les deux bandes d'absorption d'énergie supérieure aux transitions vers les niveaux dérivés de $^4D$. Mais on se serait plutôt attendu à trouver ces transitions dans l'ultraviolet.

*b*. Dans des cristaux où la symétrie du champ cristallin est réellement cubique, tels que $MnF_2$ (6), ou dans l'ion $[Mn(H_2O)_6]^{++}$ (7), le spectre d'absorption présente une raie extrêmement haute et fine caractéristique de la transition $^6A_1 \to {}^4E + {}^4A_1$. Sur l'existence de cette raie dans ZnS (Mn), les spectres de réflexion (3) ne permettent guère de se prononcer, mais les spectres d'absorption donnés par Kröger (1) et par F. E. Williams, Gümlich et coll. (2) ne montrent pas une telle raie fine.

On peut donc penser que le champ agissant sur l'ion $Mn^{++}$ ne possède pas la symétrie cubique (bien que le cristal de blende ait cette symétrie).

J'ai émis par ailleurs (8) l'hypothèse suivante : dans ZnS(Mn), l'activateur $Mn^{++}$ serait perturbé par un ion $Cl^-$ ou par une lacune [S], qui, bien entendu, modifierait les niveaux d'énergie par rapport à ceux de $Mn^{++}$ dans le cristal parfait, et, de plus, augmenterait considérablement les probabilités de transition.

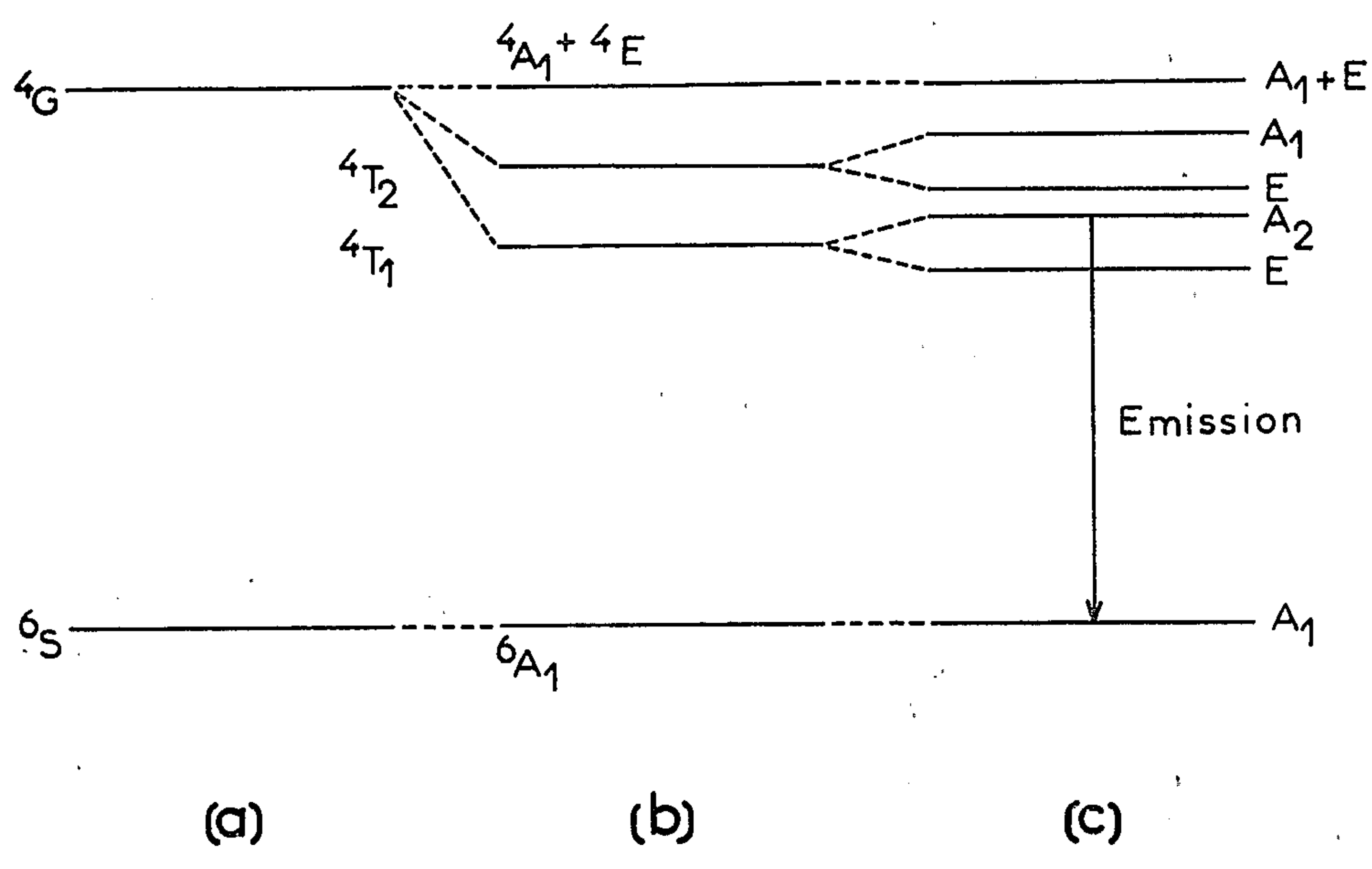
Cette hypothèse s'appuie sur un travail de Thornton ([9]), d'après lequel ZnS (Mn), sans autre impureté ou défaut, ne serait pas luminescent, et aussi sur les spectres d'émission donnés par Osiko ([10]) : il m'a semblé observer dans ces spectres une légère variation de la position et de la largeur de la bande d'émission, selon que le voisin de l'ion $Mn^{++}$ serait $Cl^-$ ou [S].

Dans le cas où $Mn^{++}$ serait substitué dans un site zinc du réseau, l'ion $Cl^-$ ou la lacune [S] se trouvant dans le site soufre le plus voisin, on voit aisément que cet ion $Mn^{++}$ est soumis à un champ trigonal (groupe $C_{3v}$) et non cubique ($T_d$).

D'où la décomposition des niveaux $T_1$ et $T_2$ :

$$T_1 \rightarrow A_2 + E, \qquad T_2 \rightarrow A_1 + E. \tag{2}$$

On prévoit bien ainsi l'existence de cinq bandes d'absorption (*fig.* 1 *c*), en ne faisant intervenir que les seuls niveaux dérivés de $^4G$.




Niveau fondamental et premiers niveaux excités :
— de l'ion libre $Mn^{++}$ (*a*);
— de $Mn^{++}$ dans un cristal appartenant au groupe $T_d$ (*b*);
— de $Mn^{++}$ dans un site à symétrie $C_{3v}$ (*c*).

Le champ trigonal n'est évidemment pas ici une faible perturbation, et nous ne donnons que sous toute réserve l'ordre des niveaux résultant de la décomposition (2). Il paraît cependant probable que le niveau $A_2(T_1)$ est réellement situé au-dessus de $E(T_1)$, ainsi que l'indique la figure.

On peut d'ailleurs s'assurer que les résultats ne sont pas essentiellement différents si, au lieu d'un champ trigonal (obtenu si $Mn^{++}$ et $Cl^-$ ou [S] sont en position de premiers voisins), on a un champ axial quelconque superposé au champ cubique, par exemple un champ tétragonal.

*L'émission lumineuse* est due à la transition $A_2(^4T_1) \rightarrow A_1(^6S)$. En désignant par $z$ l'axe d'ordre 3 du champ trigonal, on a en effet les règles de sélection suivantes ([11]) :

| Opérateur. | Transition permise par cet opérateur. |
|---|---|
| $z$ | $A_1 \leftrightarrow A_2$ |
| $x, y$ | $A_1 \leftrightarrow E$ |
| $xy, xz, yz, x^2 - y^2$ | $A_1 \leftrightarrow E$ |
| $2z^2 - x^2 - y^2$ | $A_1 \leftrightarrow A_1$ |
| $L_z$ | $A_1 \leftrightarrow A_2$ |
| $L_x, L_y$ | $A_1 \leftrightarrow E$ |

Avec le modèle proposé, il existe un fort moment dipolaire suivant l'axe des $z$, autorisant la transition $A_1 \leftrightarrow A_2$ à l'approximation dipolaire électrique. En cherchant à déterminer le diagramme de configuration du centre $Mn^{++}$ d'après les spectres d'émission, j'avais constaté ([8]) que l'émission 5 840-5 900 Å du manganèse dans ZnS devait être excitée par l'absorption directe dans une bande située vers 5 000 Å. Effectivement, dans les spectres d'*excitation* donnés par ([2]), on constate que l'absorption dans la bande 4 950 Å [transition $A_1(^6S) \rightarrow A_2(^4T_1)$] conduit à une excitation beaucoup plus intense que l'absorption dans les autres bandes discrètes de l'ion manganèse.

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) F. A. Kröger, *Luminescence in Solids containing manganese* (*Thèse*, Amsterdam, 1940, p. 52).
([2]) H. E. Gümlich, R. L. Pfrogner, I. C. Shaffer et F. E. Williams, *Phys. Verhandl.*, 8, 1963, p. 276.
([3]) R. A. Ford, E. Kauer, A. Rabenau et D. A. Brown, *Ber. Buns. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 460.
([4]) R. Pappalardo et R. E. Dietz, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1188.
([5]) H. A. Weakliem, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2117.
([6]) D. S. Mc Clure, *Solid State Physics*, 9, 1959, p. 500.
([7]) L. E. Orgel, *Chimie des métaux de transition*, Monographies Dunod, Paris, 1964, p. 104.
([8]) D. Curie, *Conférence internationale sur la Luminescence*, Torun, Pologne, septembre 1963 (à paraître dans *Acta Phys. Polonica*).
([9]) W. A. Thornton, *Electrochem. Soc. Spring Meeting*, Los Angeles, mai 1962 (enlarged abstracts booklet, p. 50).
([10]) V. V. Osiko, *Optics and Spectroscopy*, 11, 1961, p. 345.
([11]) J. L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, N. B. S. Monograph, Washington 1961, p. 59.

(*Laboratoire de Luminescence de la Faculté des Sciences,*
*12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Sur une méthode de détermination de l'indice et de l'homogénéité d'une couche mince diélectrique.* Note (*) de M. **Marcel Bourg**, présentée par M. Jean Laval.

Pour déterminer l'indice d'une couche mince diélectrique on utilise souvent la méthode consistant à mesurer l'incidence brewstérienne sur cette couche. On montre que cette méthode permet de mettre en évidence une très faible zone de transition à l'interface air-lame.

*Introduction.* — L'étude ou l'utilisation de couches minces transparentes nécessite le plus souvent la connaissance de leur indice. Ce dernier peut être déterminé, soit par la mesure des extrémums du facteur de réflexion de la couche en incidence normale, soit par la mesure de l'incidence brewstérienne sur la couche (1).

Cette dernière méthode est particulièrement élégante et rapide car elle donne l'indice sans calcul mais elle suppose l'homogénéité du dépôt et conduit à des résultats erronés dans le cas contraire (2).

1. *Rappel de quelques résultats.* — On sait que le facteur de réflexion d'une couche mince est donné par la relation

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2 r_1 r_2 \cos 2 p_2}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2 r_1 r_2 \cos 2 p_2},$$

$r_1$ et $r_2$ sont les coefficients de Fresnel aux interfaces de la couche et

$$p_2 = \frac{2 \pi n_2 d_2 \cos \theta_2}{\lambda},$$

$n_2$ et $d_2$ étant l'indice et l'épaisseur de la couche mince, $\theta_2$ l'angle d'incidence dans cette couche et $\lambda$ la longueur d'onde utilisée.

Pour $\theta_2 = \theta_B$ (incidence brewstérienne), on a, à la dispersion près : $r_1 = 0$, ce qui entraîne $R = r_2^2$, soit, si l'on désigne par $R_{L/S}$ le facteur relatif de réflexion de la lame par rapport au support, $R_{L/S} = 1$ dans tout le spectre. Il suffit donc de mesurer l'incidence pour laquelle le flux réfléchi par la lame est égal à celui réfléchi par le support pour connaître l'incidence brewstérienne (1).

Le coefficient de Fresnel $r_1$ à l'interface lame-air ne peut s'annuler, pour l'incidence brewstérienne, que s'il prend la forme connue

$$r_1 = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1}.$$

Cette condition est réalisée lorsqu'il n'existe aucune couche de passage à cette interface.

P. Bousquet (2) a montré qu'il n'y avait généralement pas disparition des interférences dans la lame au passage par l'incidence brewstérienne, mais déplacement des maximums du facteur $R_{L/S}$ dans le spectre. Il a

interprété ce fait en admettant l'existence d'une couche de passage à cette interface.

Nous avons montré ([3]) qu'on pouvait obtenir des lames plus ou moins homogènes selon la température à laquelle est maintenu le support durant la projection et selon la nature du matériau évaporé. En particulier, si l'on trace expérimentalement pour chaque lame, au voisinage de l'incidence brewstérienne, les courbes donnant le facteur relatif de réflexion $R_{L/S}$ en fonction de la longueur d'onde, on peut obtenir des faisceaux de courbes (*fig.* 2 et 3) qui s'écartent graduellement de celui relatif à une lame parfaitement homogène (*fig.* 1) lorsque l'épaisseur de la couche de passage augmente.

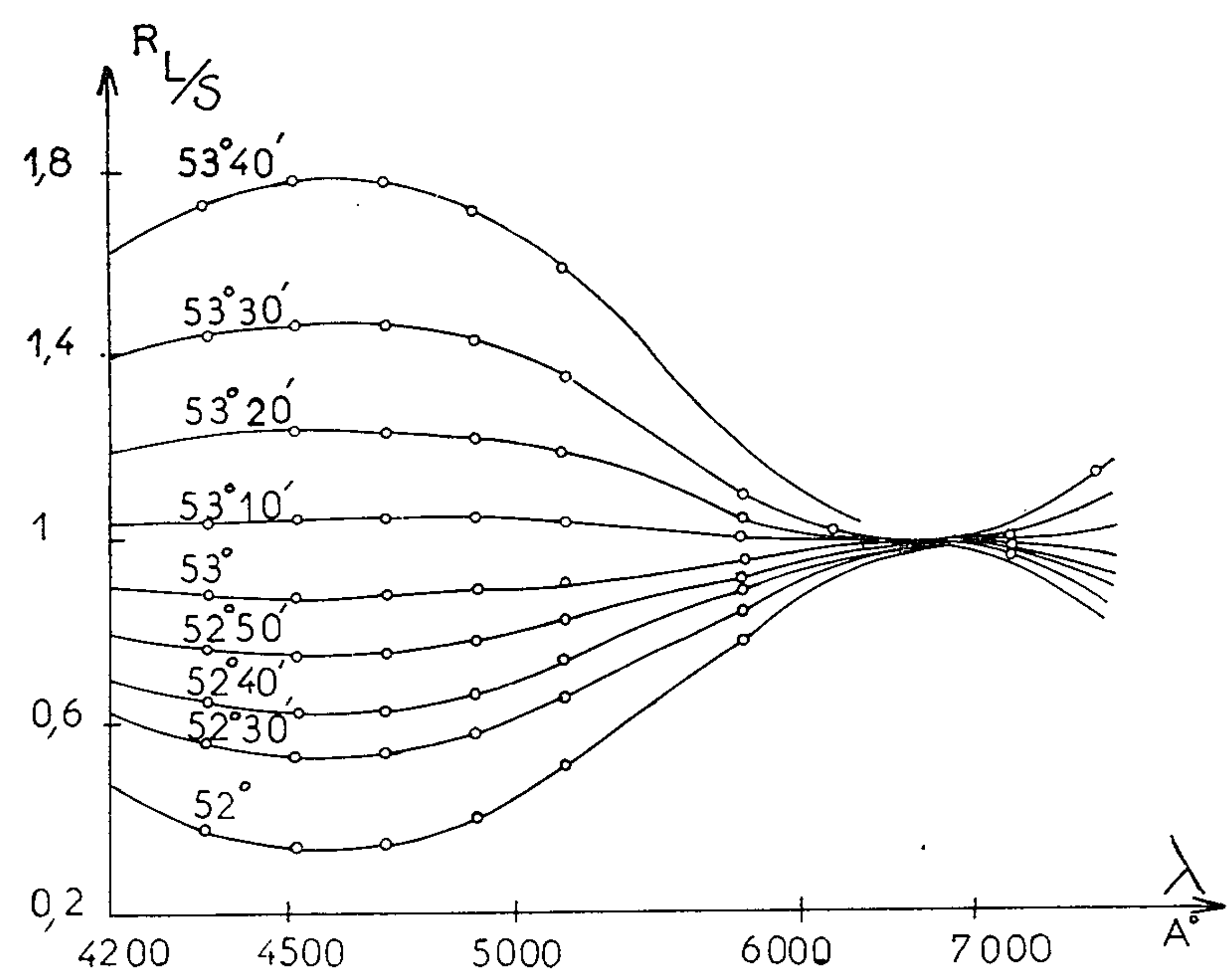



Fig. 1. — Facteur relatif de réflexion au voisinage de l'incidence brewstérienne pour un dépôt ne présentant pas de couches de passage.

Ces résultats vont nous permettre de préciser les limites de la méthode utilisant la mesure de l'incidence brewstérienne pour la détermination de l'indice.

2. *Application de ces résultats.* — Pour une lame parfaitement homogène il suffit donc de chercher la valeur de l'angle d'incidence pour laquelle $R_{L/S} = 1$ pour une longueur d'onde arbitraire; mais une étude systématique des couches minces diélectriques [([2]), ([3])] montre que les dépôts ne sont, dans la plus grande majorité des cas, pas homogènes.

On voit sur les graphiques précédents que, même si l'interface lame-air présente une couche de passage, il existe des longueurs d'onde pour lesquelles $R_{L/S} = 1$, et ceci pour diverses valeurs de $\theta$. On pourrait être ainsi amené à prendre comme valeur de l'incidence brewstérienne une valeur qui varierait avec la longueur d'onde, différant de plusieurs dizaines

de minutes de la valeur réelle et introduisant une erreur sur l'indice de plusieurs centièmes.

Cependant les figures 2 et 3 montrent que, si l'on utilise au moins deux longueurs d'onde pour déterminer l'égalité des flux lumineux réfléchis par la lame et par le support, il y a de très fortes chances, sauf cas particulier, pour qu'on se trouve sur la courbe pour laquelle $R_{L/S} = 1$ dans tout le spectre. Si l'on désire une certitude, il suffit d'utiliser *trois* longueurs d'onde.

Lorsqu'on a déterminé par photométrie l'incidence pour laquelle $R_{L/S} = 1$ on a, non seulement le moyen de calculer l'indice mais on a, en outre,

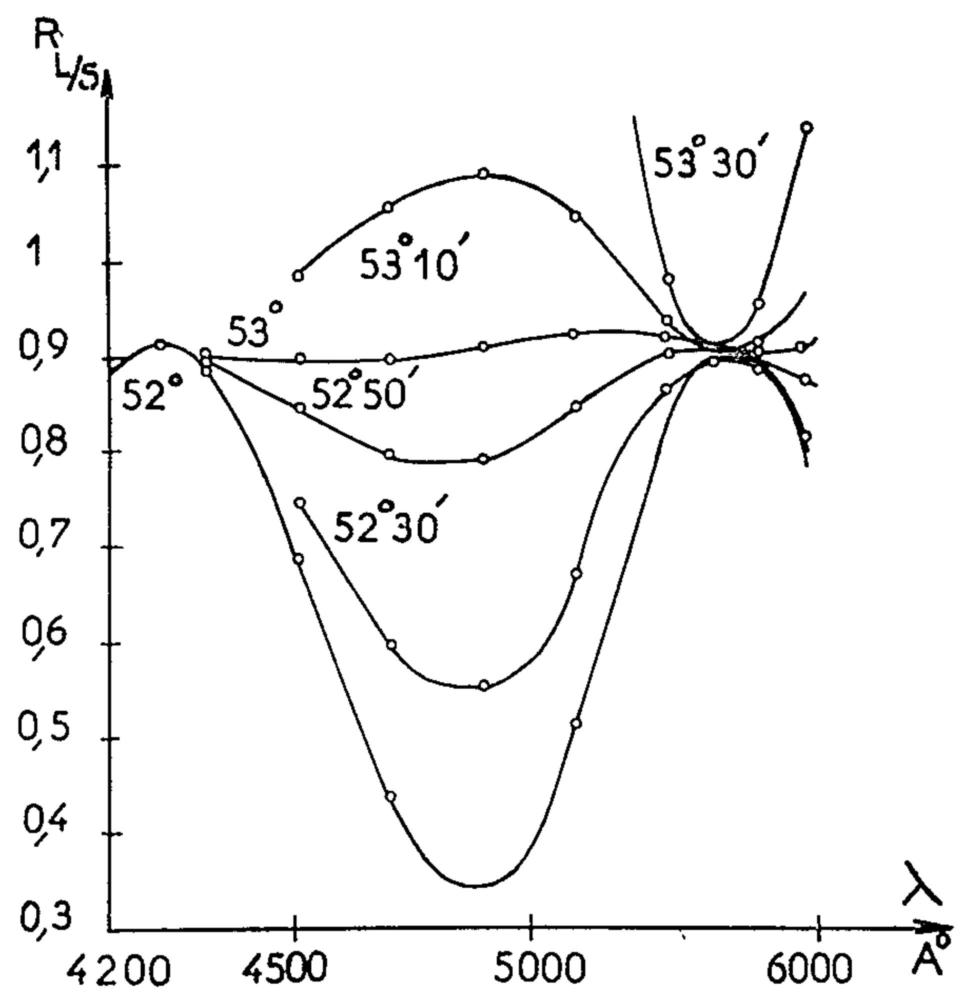



Fig. 2. — Facteur relatif de réflexion au voisinage de l'incidence brewstérienne pour un dépôt présentant une couche de passage à l'interface lame-air.

vérifié l'homogénéité, car les graphiques précédents montrent que seule une lame homogène peut donner un tel résultat.

Les mesures photométriques visuelles donnent une précision plus faible que les photomultiplicateurs, mais la vérification de l'homogénéité de la lame demeure excellente car une très faible couche de passage, dont l'épaisseur est bien inférieure au centième de celle de la couche principale, suffit à introduire, à l'incidence brewstérienne, une profondeur de modulation du facteur relatif de réflexion qui se traduit par une inégalité d'éclairement des plages aisément perceptible à l'œil.

Nous avons là une méthode très sensible, qui ne demande aucun appareil compliqué mais dont l'application est limitée. Les deux principales causes de limitation sont : l'existence d'un gradient d'indice dans la couche ou la présence d'une très faible couche de passage à l'interface lame-air.

Lorsqu'une couche mince présente un faible gradient d'indice, les maximums ne sont plus égaux à 1 (*fig.* 3) et l'on ne peut plus trouver

d'incidence pour laquelle $R_{L/S} = 1$ pour deux ou trois longueurs d'onde. Cependant, la figure 3 montre qu'il existe une valeur de l'angle d'incidence pour laquelle le facteur relatif de réflexion est constant. Dans ce cas, les mesures photométriques visuelles ne sont plus possibles, il faut opérer avec une cellule photoélectrique et tracer un faisceau de courbes $R_{L/S} = f(\lambda)$ pour plusieurs incidences. On peut utiliser dans ce but le montage décrit par P. Bousquet (2) et M. Bourg (3).

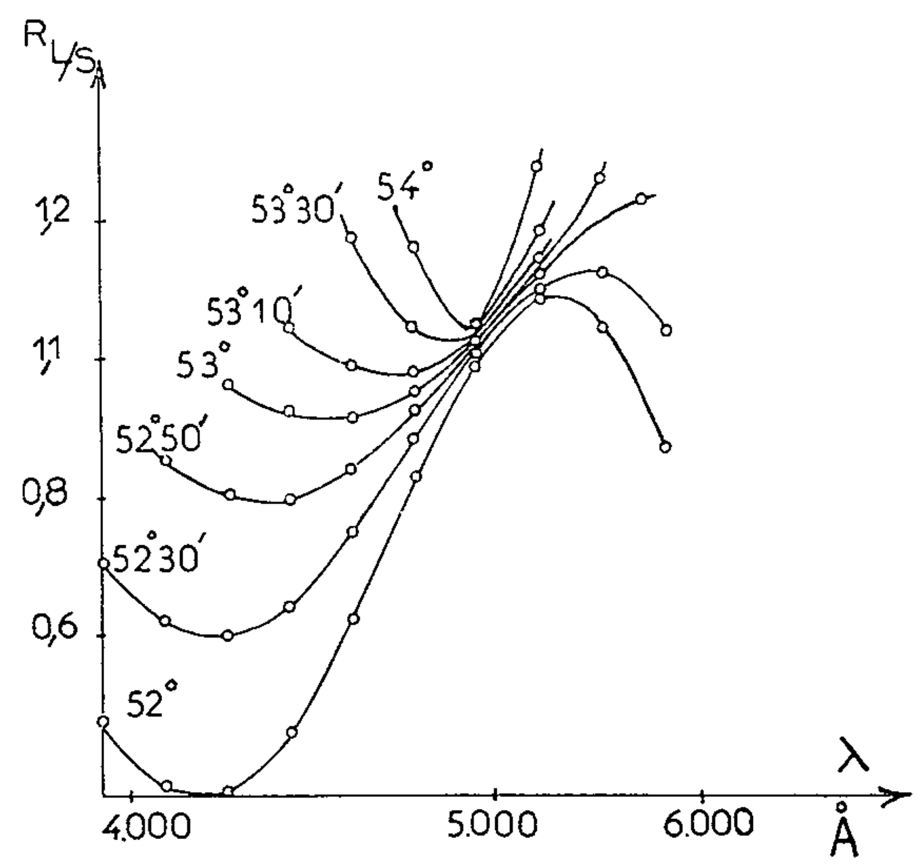



Fig. 3. — Facteur relatif de réflexion au voisinage de l'incidence brewstérienne pour un dépôt présentant une couche de passage à l'interface lame-air plus importante que dans le cas de la figure 2.

La présence d'une couche de passage, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms, nécessite un mode opératoire plus complexe indiqué par P. Bousquet (2).

*Conclusion.* — Nous avons montré que la méthode d'Abelès pour la détermination de l'indice des couches minces, particulièrement simple et rapide, permet, en outre, de vérifier l'homogénéité de la lame si l'on utilise au moins deux longueurs d'onde. Malheureusement, son champ d'application est très limité car une très faible inhomogénéité la met en défaut et conduit à des résultats erronés.

(*) Séance du 16 mars 1964.


(1) F. Abelès, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 553.
(2) P. Bousquet, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 163.
(3) M. Bourg, *Ann. Phys.*, 13, 1962, p. 623.


(*Laboratoire de Physique, S.P.C.N.I., Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité thermique de l'eau en phase liquide, jusqu'au point critique.* Note (*) de MM. **Bernard Le Neindre**, **Pierre Johannin** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude expérimentale de la conductibilité thermique de l'eau en phase liquide, entre 40°C et la température critique, à des pressions comprises entre la pression saturante et 500 bars. Les mesures ont été effectuées au moyen d'une cellule étanche, à cylindres coaxiaux.

La conductibilité thermique de l'eau en phase liquide a été mesurée par plusieurs auteurs et notamment, pour ne citer que ceux ayant travaillé dans un domaine étendu de température et de pression, par Schmidt et Sellschopp jusqu'à 260°C (1), Timrot et Vargaftig (2), puis Vargaftig et Oleschuk (3) jusqu'à 350°C. Étant donné, d'une part, les différences notables existant entre les résultats de ces auteurs et, d'autre part, l'intérêt pratique attribué à une connaissance précise des caractéristiques de l'eau, il a paru nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures et de les poursuivre jusqu'à la température critique. Le type de cellule utilisé, à cylindres coaxiaux, avait été décrit par l'un de nous [P. Johannin (4)] et utilisé dans un ensemble dit « à chauffage interne », où la cellule est placée dans un four sous pression, situé à l'intérieur d'un récipient maintenu à température modérée. Ce dispositif permet d'effectuer des mesures à des températures et pressions élevées, au prix de grosses difficultés relatives à l'homogénéité et à la stabilité de la température, et aussi à la miniaturisation de la cellule de mesure. Les valeurs relativement modestes de la température critique (221,1 bars) de l'eau, autorisent heureusement l'utilisation d'une méthode de « chauffage externe », dans laquelle le récipient qui maintient la cellule sous pression, se trouve placé dans un thermostat et donc maintenu à la température de la cellule. C'est cette méthode qui avait été employée pour l'hélium (5) qui a été utilisée dans le présent travail. Le thermostat est à circulation de liquide organique sous pression de quelques bars et peut atteindre une température de 380°C; il permet facilement d'atteindre les conditions souhaitables d'homogénéité et de stabilité de température, la valeur de cette stabilité étant nettement supérieure à nos possibilités de mesure ($\pm$ 0,1°C). De plus, l'appareil autorise l'emploi d'une cellule de dimensions relativement grandes (5) et, en outre, étanche. C'est cette caractéristique de la cellule utilisée dans le présent travail qui la distingue des cellules précédemment décrites [(4), (5)]. L'eau en expérience, confinée dans une portion de la cellule de mesure, n'est en contact qu'avec des éléments d'argent, de platine et d'alumine frittée, et se trouve isolée des circuits électriques. Ceci assure, par rapport aux dispositifs des auteurs antérieurs, des avantages essentiels : maintien de la pureté initiale de l'eau, non-perturbation des mesures électriques par attaque physicochimique et

conduction; on obtient ainsi une bonne reproductibilité des résultats. Une section transversale de la cellule apparaît dans la figure 1. Le cylindre intérieur $C_2$, soudé sur un tube de platine P, est centré par deux pièces $G_1$ et $G_2$, dans $C_1$, au moyen de pointes d'alumine A, maintenues en pression grâce aux ressorts F. L'épaisseur de liquide est de 0,4 mm. Dans l'eau, un intervalle de cette valeur rend négligeable le transport convectif de chaleur, sauf au voisinage du point critique et se montre compatible avec

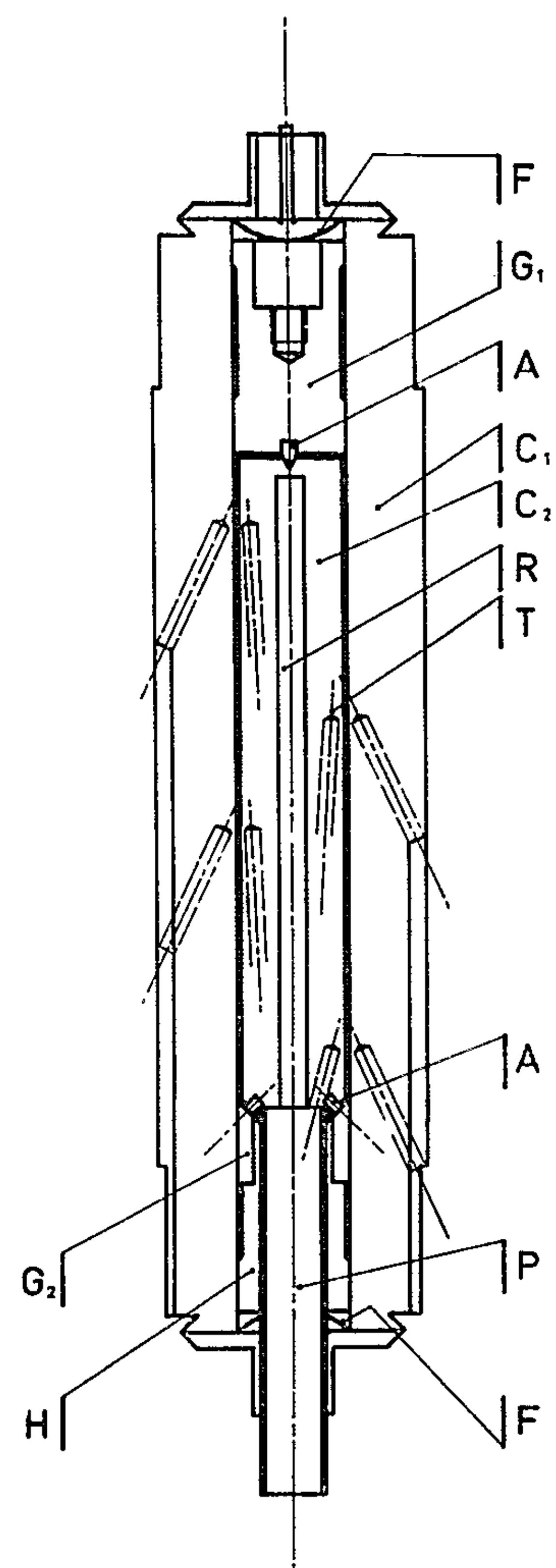



Fig. 1.

une mesure précise de la différence de température. L'eau est amenée dans la cellule par le tube supérieur. L'ensemble se trouve sous pression d'azote. L'équilibre de pression entre l'eau et l'azote se réalise au moyen d'un siphon à membrane déformable, placé dans une partie de l'installation maintenue à température normale.

Toutes les mesures ont été effectuées à température constante pour certaines valeurs de la pression (croissante et décroissante). La différence de température établie entre les deux cylindres est corrigée de la différence

de température à puissance nulle (due aux forces électromotrices parasites dans le circuit) et de la chute de température dans les parois. D'après les mesures faites sur la température et sur la différence de température,

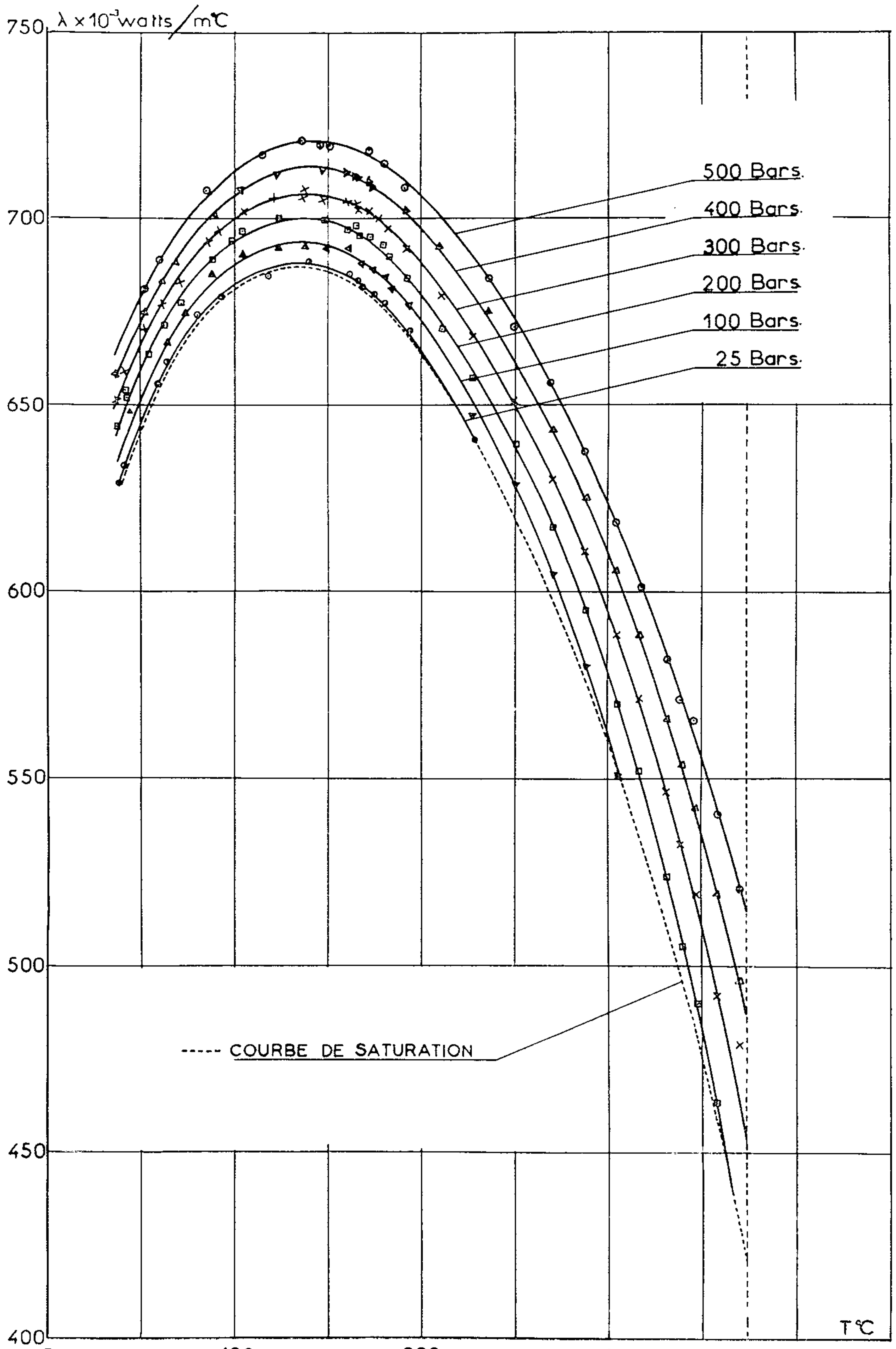



Fig. 2.

la stabilité, dans l'intervalle des mesures, est au moins de 0,002°C. Des expériences faites avec diverses valeurs de la différence de température, ayant donné le même résultat, nous en avons déduit que l'influence du transport convectif de la chaleur reste négligeable. La puissance émise dans le cylindre intérieur prend en compte, outre la puissance transmise à travers l'eau par conduction, la puissance transmise par radiation et par les contacts solides existant entre le cylindre et le reste de l'appareil. La stabilité relative de la puissance émise est de l'ordre de $10^{-4}$. La puissance transmise par radiation et par conduction solide ne dépendant pas sensiblement de la nature du liquide en expérience, sa valeur a donc été obtenue par différence, entre, d'une part la valeur de la conductibilité thermique apparente de l'azote à 1 atm mesurée dans notre appareil et, d'autre part, la valeur déterminée par Rothman et Bromley (6). Les valeurs de la conductibilité thermique, pour des valeurs rondes des températures et pressions, ont été établies graphiquement à partir des valeurs expérimentales obtenues pour des températures et des pressions très voisines. Les écarts maximaux, entre les valeurs expérimentales et les valeurs lissées obtenues à partir des réseaux de courbes sont de l'ordre de 0,3 %. La faible dispersion de nos résultats a permis de mettre en évidence le déplacement avec la pression du maximum de la conductibilité, dans le sens des températures croissantes. Les erreurs systématiques possibles proviendraient essentiellement des mesures de la constante de la cellule, de la différence de température entre cylindres et de l'évaluation de la conduction parallèle au moyen de l'azote. Une évaluation raisonnable de ces diverses sources d'erreurs nous amène à penser que l'erreur systématique totale possible serait inférieure à 0,8 %. Les erreurs accidentelles, de l'ordre de 0,2 %, telles qu'on peut les évaluer par comparaison entre valeurs expérimentales et lissées, sont pratiquement éliminées étant donné le grand nombre de points expérimentaux.

Dans le domaine de pressions et de températures de notre étude, nos résultats ont été confrontés avec ceux des différents auteurs. L'accord se montre satisfaisant avec les résultats de Schmidt et Sellschop, nettement moins bon avec ceux de Vargaftig et Oleschuk, dont la dispersion est d'ailleurs importante. Les divergences observées pourraient, semble-t-il, être dues à ce que, dans la méthode du fil chaud [utilisée par ces auteurs dans le travail cité (3)], les perturbations dues à l'influence de la conduction électrique de l'eau et de la convection deviendraient d'autant plus importantes que la température est plus élevée.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) E. Schmidt et W. Sellschop, *Forsch. Ing. Wes.*, 3, 1932, p. 277.
(2) D. L. Timrot et N. B. Vargaftig, *J. Tech. Phys.* (U. R. S. S.), 10, 1940, p. 1063.
(3) N. B. Vargaftig et O. W. Oleschuk, *Teploenergetika*, 10, 1959, p. 70.
(4) P. Johannin, *Journal de Recherches du C. N. R. S.*, 43, 1958, p. 116.
(5) P. Johannin, B. Vodar et H. Wilson, *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties A. S. M. E.*, 1962, p. 418.
(6) A. J. Rothman et L. A. Bromley, *Ind. and Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 899.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude dilatométrique des diverses variétés de wüstite solide et existence d'un point triple métastable entre les trois variétés.* Note (*) de MM. **Claude Carel** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

1. Considérations théoriques. — Dès la thèse de P. Raccah [1], l'existence de deux variétés de wüstite solide $W_1$ et $W_2$ apparaissait clairement. D'autre part, un examen plus attentif de ses résultats expérimentaux conduisait à admettre l'existence d'une troisième variété $W_3$, à première vue moins évidente [2]. Il a été également montré [2] que le logarithme décimal de la pression partielle $p'$ de l'oxygène en équilibre à la température absolue T avec une wüstite de composition non stœchiométrique exprimée par la formule $FeO_x$ est représentée par la loi expérimentale générale

$$\log p' = (a_i T^{-1} + b_i)\,x + c_i T^{-1} + d_i, \tag{1}$$

l'indice $i$ valant respectivement pour chacune des trois wüstites 1, 2 ou 3.

Cette équation représente la fonction $\bar{G}'/(4,575\,T)$ dans laquelle $\bar{G}'$ désigne l'enthalpie libre partielle molaire d'une mole d'oxygène exprimée en calories, dans la wüstite solide $i$. Cette fonction est commode pour calculer l'enthalpie partielle molaire de cet oxygène $\bar{H}' = a_i x + c_i$.

En multipliant les deux membres de l'équation (1) par T, il vient

$$T \log p' = (a_i + b_i T)\,x + c_i + T\,d_i \tag{2}$$

et il apparaît dans le premier membre de cette nouvelle équation, la fonction $\bar{G}'/4,575$, proportionnelle au potentiel chimique de l'oxygène. Dans ces deux équations, l'état de référence de l'oxygène est celui de l'oxygène moléculaire gazeux sous 1 atm.

Utilisons cette seconde équation en posant $z = T \log p'$ car elle comporte les coordonnées $x$ et T.

Si l'on effectue le changement de coordonnées suivant :

$$x = X - \frac{a_i}{b_i}, \qquad T = Y - \frac{d_i}{b_i} \qquad \text{et} \qquad z = Z + c_i - \frac{a_i d_i}{b_i} \tag{3}$$

les nouveaux axes étant parallèles aux anciens, l'équation (2) devient

$$Z = b_i XY. \tag{4}$$

Si l'on conserve l'axe O'Z et si l'on prend pour nouveaux axes les bissectrices des axes O'X et O'Y, en utilisant les équations de transformation suivantes :

$$X = 2^{-\frac{1}{2}}(\xi - \eta), \qquad Y = 2^{-\frac{1}{2}}(\xi + \eta) \qquad \text{et} \qquad Z = Z, \tag{5}$$

l'équation (4) s'écrit

$$2Z = b_i(\xi^2 - \eta^2). \tag{6}$$

Cette équation montre que la surface représentant Z est un paraboloïde hyperbolique dont les plans directeurs passant par l'axe O'Z sont définis par l'équation $\eta = \pm \xi$ (bissectrices des axes O'$\xi$ et O'$\eta$) et sont par conséquent parallèles aux anciens axes O'X et O'Y : les génératrices rectilignes sont les isothermes et les courbes d'égale composition.

Bien que de même nature, les trois surfaces caractéristiques sont très différentes : elles diffèrent par les coordonnées de leur sommet (le point O') et le coefficient $b$ qui est négatif pour $W_1$ et positif pour $W_2$ et $W_3$. Ces trois surfaces se coupent deux à deux suivant des hyperboles équilatères situées dans trois plans distincts. L'un de nous a calculé à partir des résultats expérimentaux de P. Raccah [1] les équations des projections de ces courbes sur le plan horizontal $x$OT :

$$x_2^1 = \frac{60\,384 - 41,298\,T}{56\,322 - 38,551\,T}, \qquad x_3^2 = \frac{25\,325 - 18,330\,T}{23\,670 - 17,194\,T}, \qquad x_3^1 = \frac{85\,709 - 59,628\,T}{79\,992 - 55,745\,T}. \tag{7}$$

Les deux premières équations ont été déjà données [2] avec des valeurs numériques légèrement différentes sous la notation $x'(T)$ et $x''(T)$.

Ces trois courbes se rencontrent en deux points triples où coexisteraient les trois wüstites si elles subsistaient à l'état métastable. Le premier correspond à T = 575°K (302°C), $x = 1,0727$ et $\log p' = -41,709$ et le second, à T = 1484°K (1211°C), $x = 1,0168$ et $\log p' = -12,522$. Dans la mesure où la métastabilité des trois wüstites subsisterait, on pourrait passer de la wüstite 1 à la wüstite 3 sans passer par la variété intermédiaire 2, soit pour des températures inférieures à 302°C et pour une composition proche de $x = 1,0727$, soit pour des compositions inférieures à $x = 1,0168$ et pour des températures voisines de 1 211°C.

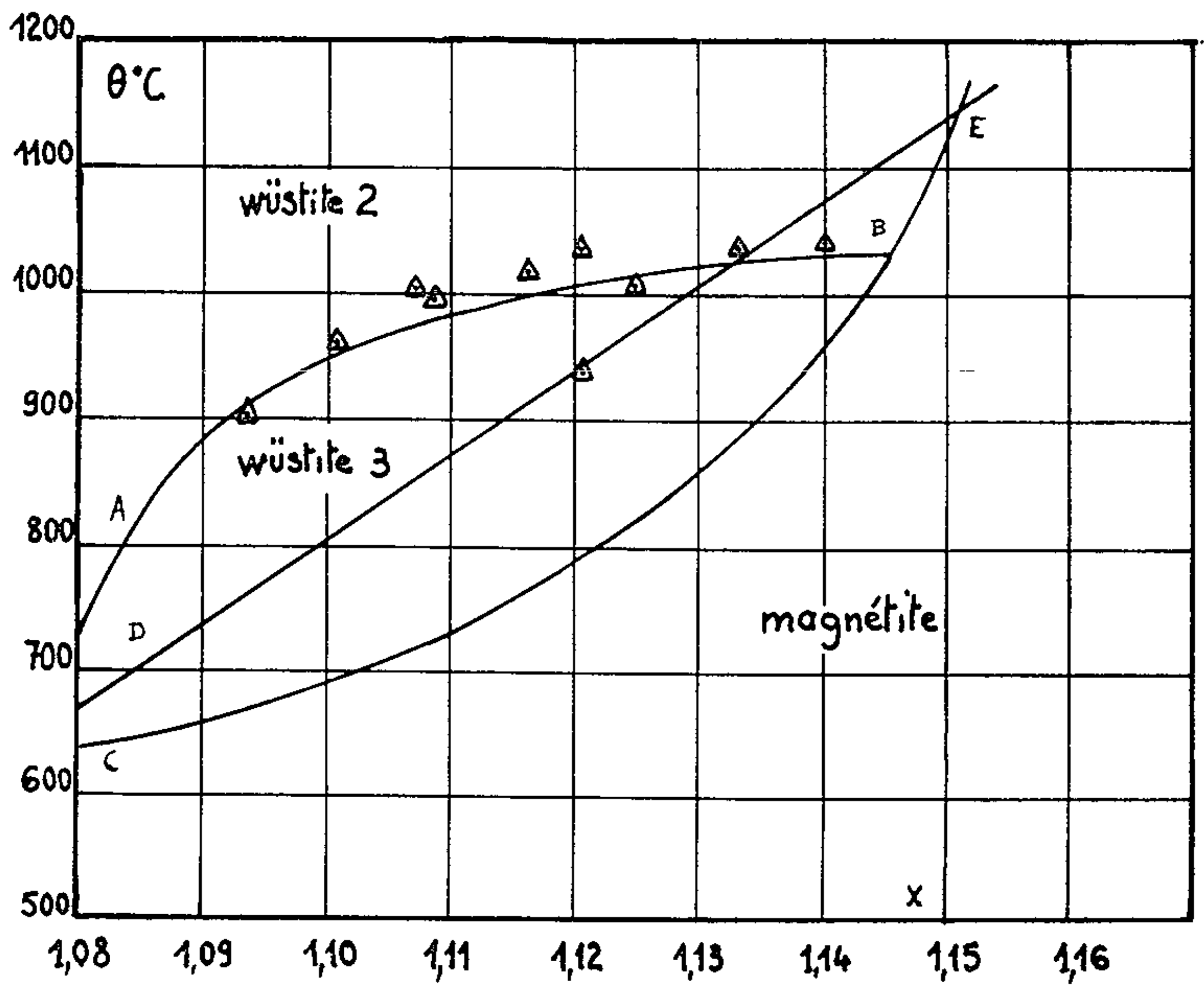
2. Étude dilatométrique. — Nous avons utilisé un dilatomètre Chévenard construit par A.D.A.M.E.L. et permettant de placer l'échantillon dans une atmosphère de composition connue. Nous avons adjoint au tube laboratoire un petit tube de silice, débouchant tout près de l'échantillon et chauffé par le four sur la plus grande partie de son parcours, de façon à renouveler constamment l'atmosphère et à maintenir sa composition constante lors de sa réaction avec l'échantillon. Nous avons utilisé, soit une tête de mesure à dilatation absolue $t_1$, soit une tête différentielle $t_2$.

A. *Étude de la frontière entre* $W_2$ *et* $W_3$. — C'est la frontière notée $x_3^2$ et donnée par la seconde équation du système (7).

Les échantillons utilisés ont été le plus souvent préparés dans le four du dilatomètre lui-même, en réduisant un bâtonnet d'oxyde ferrique fortement comprimé préalablement, par un mélange oxydoréducteur d'oxyde de carbone et de gaz carbonique de composition connue, à tempé-

rature constante, comprise entre 1080 et 1110°C. L'échantillon obtenu est d'une résistance mécanique suffisante pour l'étude dilatométrique.

En maintenant l'échantillon dans l'atmosphère où il a pris naissance, et en le refroidissant à température régulièrement décroissante (15°C/h, le plus souvent), nous avons obtenu des courbes très régulières, présentant un point d'inflexion très peu marqué avec la tête $t_1$ et nettement mieux marqué avec la tête $t_2$. La mesure de la température du point d'inflexion dont l'existence est incontestable, est assez imprécise, aussi avons-nous répété un assez grand nombre de fois la même expérience. Les points portés sur la figure ont une ordonnée égale à la moyenne des tempé-




La courbe AB est la frontière entre la wüstite 2 et la wüstite 3. La courbe BC est la frontière entre la wüstite 3 et la magnétite. La courbe DE est le prolongement métastable de la frontière entre la wüstite 1 et la magnétite : cette frontière est stable au-dessus de 1173°C.

ratures obtenues pour une même composition de l'atmosphère gazeuse. L'abscisse des points est déduite des mesures de P. Raccah ([1]) en fonction de la température indiquée et de la composition du gaz utilisé.

Nous avons indiqué sur la figure, un point exceptionnel, correspondant à 930°C et $x = 1{,}121$, environ, que nous trouvons près du prolongement métastable de la frontière entre la wüstite 1 et la magnétite, assez analogue à celui qu'avait obtenu P. Raccah à 850°C par thermogravimétrie.

Le plus souvent, nous n'avons pas poussé le refroidissement jusqu'à l'apparition de la magnétite, pour pouvoir réutiliser l'échantillon. Dans quelques essais cependant, nous avons poussé le refroidissement trop loin et vu apparaître la magnétite au voisinage de la frontière déterminée par P. Raccah et dessinée sur la figure. Dans quelques essais seulement, le refroidissement a été plus poussé et à 617°C, nous pensons avoir obtenu

la précipitation du fer. Cette température coïncide avec celle qu'ont trouvé P. Raccah et l'un de nous lors d'essais dont les résultats vont être publiés prochainement.

On aura noté que lors du passage de $W_2$ à $W_3$, il y a continuité parfaite dans la longueur de l'échantillon, seul le coefficient de dilatation subit une variation progressive et importante : il semble s'agir d'une transformation de seconde espèce.

B. *Étude de l'existence du point triple métastable à* 302°C. — Nous avons opéré sur un échantillon de wüstite 1 préparé par la méthode de G. Vagnard et J. Manenc ([3]). Cet échantillon étant métastable à la température ambiante, nous l'avons soumis à un examen dilatométrique en le chauffant avec une vitesse constante de 60°C/h dans un mélange gazeux contenant 30 % d'oxyde de carbone et 70 % de gaz carbonique. Selon nos vues théoriques, la stabilité relative de la wüstite 3 devrait être supérieure à celle de la wüstite 1 dans ces conditions. A une température voisine de 320°C, nous avons obtenu avec la tête $t_2$, un point d'inflexion correspondant à une *contraction* de l'échantillon. Après cette contraction, l'échantillon se dilate avec un coefficient de dilatation constant entre 350 et 450°C environ. Entre cette dernière température et 550°C environ, une nouvelle inflexion très progressive se produit : elle correspond à une dilatation. Enfin, vers 610°C, une dernière inflexion, à tangente beaucoup plus proche de l'horizontale, pourrait indiquer, selon nous, la précipitation de la magnétite. La seconde inflexion correspondrait-elle à un point triple également métastable entre le fer, $W_1$ et $W_3$ ? L'un de nous le situerait vers 590°C, mais comme cette dernière température a été obtenue par extrapolation, peut-être faut-il attendre d'autres confirmations.

La résolution des problèmes posés par nos résultats ne pourra sans doute pas être obtenue par l'emploi de la dilatométrie seule : il faudra sans doute lui adjoindre le secours de la thermogravimétrie ou mieux encore celui des rayons X.

En revanche, les idées théoriques auxquelles nous avons été conduits, pourraient peut-être servir à interpréter les intéressantes expériences effectuées sur le protoxyde de fer par J. Bénard, J. Manenc et leurs collaborateurs.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) P. Raccah, *Thèse*, série B, n° d'ordre 8, n° de série 7, juin 1962, Rennes.

([2]) P. Vallet, M. Kleman et P. Raccah, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 136.

([3]) G. Vagnard et J. Manenc, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1983.

(*Laboratoire de Chimie générale A de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique d'un complexe chlore-carbone.* Note (*) de MM. **Jean-Victor Zanchetta**, **André Marchand** et **Adolphe Pacault**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude par résonance paramagnétique électronique de la susceptibilité paramagnétique $\chi_p$ des carbones en fonction de leur plus haute température de traitement (H. T. T.) montre qu'en général si H. T. T. est compris entre 1000 et 1400°C, aucun paramagnétisme n'est décelable [(1) à (5)]. On peut tout au plus, quelquefois, observer des signaux larges, très faibles et difficilement analysables.

Nous avons cependant observé, dans le cas d'un coke de brai traité vers 1200°C, une raie de résonance intense due à l'action du chlore.

Bien que certains auteurs [(6), (7)] n'aient pas observé d'effet du chlore sur la résonance paramagnétique des carbones, des travaux récents [(8), (9)] ont signalé la modification par un traitement en atmosphère halogénée (au-dessous de 1000°C) du signal de R. P. E. de divers carbones (charbons de sucre, cokes, noirs de carbones).

*Action du chlore. Mise en évidence du phénomène.* — Le coke de brai est porté à 1200°C sous vide ($10^{-5}$ mm de mercure) pendant 1 h, dans une coupelle en graphite. Le chlore gazeux est introduit à cette température sous une pression de 1 atm. Le contact chlore-carbone, à 1200°C, dure 1 h. On laisse refroidir le coke sous atmosphère de chlore. Dans ces conditions, on observe une raie de R. P. E. intense, sensiblement lorentzienne, dont les caractéristiques à température ordinaire sont les suivantes : susceptibilité paramagnétique $\chi_p = 3.10^{-8}$ u. é. m. C. G. S. par gramme, largeur à mi-hauteur $\Delta H = 6$ Oe, facteur de Landé $g = 2{,}0030 \pm 0{,}0004$.

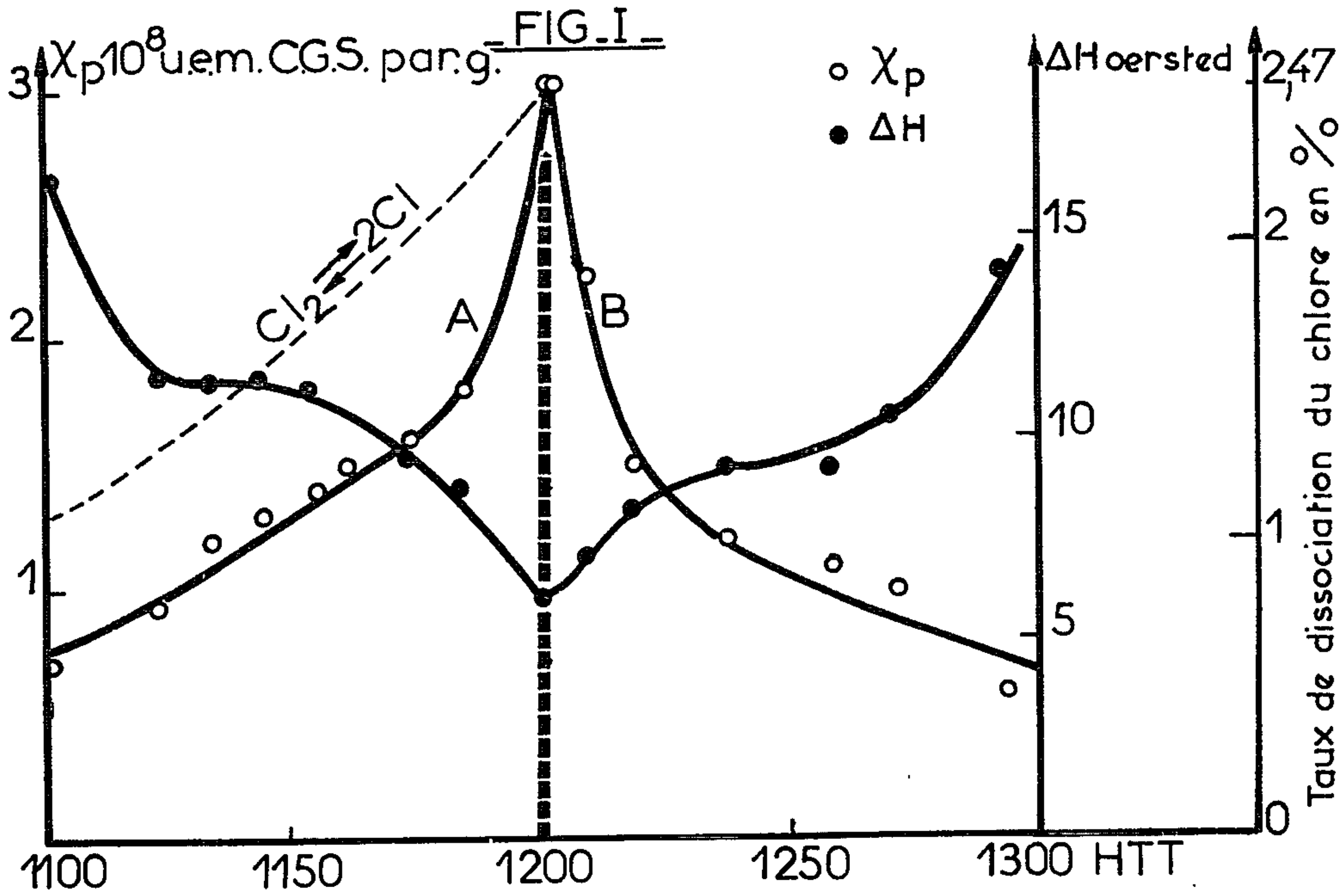
*Action de l'air.* — L'air joue le rôle d'inhibiteur. Ce résultat est mis en évidence de la façon suivante : le coke de brai est porté sous vide à 1200°C; après refroidissement une fraction est mise en contact avec l'air, l'autre est maintenue sous vide. On soumet ensuite les deux fractions à un dégazage et à l'action du chlore à 1200°C dans les conditions déjà précisées. Seule la fraction qui a été maintenue sous vide présente alors un signal de R. P. E. correspondant à une susceptibilité $\chi_p = 3.10^{-8}$ u. é. m. C. G. S. par gramme.

*Stabilité du paramagnétisme.* — Les caractéristiques de la raie de résonance ne sont pas affectées par une modification de la pression d'oxygène au-dessus du coke, à la température ambiante : il n'y a pas d'« effet d'oxygène ». Ce paramagnétisme est de plus parfaitement stable, et ne disparaît pas au cours d'un retraitement thermique du coke sous vide, mené jusqu'à 1200°C.

La création de centres paramagnétiques dans le carbone n'est cependant irréversible que si l'action du chlore est suivie d'un refroidissement à température ordinaire. Si en effet, après avoir mis le chlore en contact avec le coke, on élimine l'atmosphère halogénée tout en maintenant le carbone à 1200°C, aucun paramagnétisme n'est plus décelable.

*Variation du paramagnétisme en fonction de la température de traitement.* — Nous avons vainement essayé de reproduire des résultats analogues, en traitant le carbone sous chlore à 500, 600, 900 et 1000°C. Par contre, le signal de résonance du coke traité entre 1100 et 1300°C varie de façon remarquable et $\chi_p$ est maximum pour H. T. T. = 1200°C. La branche A

FIG. I.




de la courbe de la figure 1, comprise entre les températures de 1100° et 1200°C, représente les variations de $\chi_p$ lorsque le coke, après avoir été porté à 1200°C sous vide, est mis en présence de chlore à la température indiquée en abscisse. La deuxième branche B représente l'évolution de $\chi_p$ lorsque le coke, après avoir été porté sous vide aux températures indiquées en abscisse est mis en contact avec le chlore à 1200°C. Le chlore gazeux est toujours introduit sous la pression atmosphérique, le contact chlore-carbone dure toujours 1 h.

*Discussion.* — La variation du paramagnétisme représentée par la courbe A se rapporte à un coke dont la structure (qui ne dépend ici que de la plus haute température de traitement) est toujours la même. La susceptibilité $\chi_p$ ne dépend que de la température à laquelle on fait agir le chlore. La variation du paramagnétisme entre 1200 et 1300°C (branche B), dépend au contraire seulement de la structure du coke, le chlore réagissant

à température constante. Ces résultats suggèrent que le paramagnétisme observé est lié intimement à deux phénomènes :

— La réaction de dissociation du chlore sous l'action de la température : un calcul de thermodynamique statistique montre que la proportion de chlore à l'état monoatomique est de $3.10^{-2}$ environ à 1200°C, et qu'elle décroît rapidement lorsque la température diminue. On peut d'ailleurs observer une corrélation qualitative entre le taux de dissociation du chlore et la variation de $\chi_p$ le long de la branche A de la courbe (*fig.* 1).

— La structure ou la texture du coke, qui ne dépendent ici que de H. T. T., et dont l'influence se manifeste sur la branche B de la courbe, lorsque le chlore agit sur le coke à température constante. Si l'état de surface du coke semble intervenir, la « réactivité au chlore » du carbone n'est cependant pas liée à la valeur de cette surface. En effet, le coke de brai est un carbone particulièrement compact; sa surface B. E. T. extrêmement faible est de l'ordre de 4 $m^2/g$, et dépend peu de H. T. T., alors que $\chi_p$ varie notablement le long de la branche B. Il semble donc que, beaucoup plus que la texture, ce soit la structure interne du coke qui conditionne sa « réactivité au chlore ».

La suite de cette étude sera présentée dans une prochaine publication.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) E. J. SELDIN, *Proceeding of the 1st and 2nd Conf. on Carbon*, Buffalo, 1956, p. 117.
(2) D. J. E. INGRAM, *Proceeding of the 3rd Conf. on Carbon*, Buffalo, 1958, p. 93.
(3) J. G. CASTLE et D. C. WOBSCHALL, *Proceeding of the 3rd Conf. on Carbon*, Buffalo, 1958, p. 129.
(4) J. UEBERSFELD, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 805.
(5) A. PACAULT, A. MARCHAND, P. BOTHOREL, J. ZANCHETTA, F. BOY, J. CHERVILLE et M. OBERLIN, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 892.
(6) L. S. SINGER et W. J. SPRY, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, série II, 1, 1956, p. 214.
(7) G. R. HENNIG, *Proceeding of the 1st and 2nd Conf. on Carbon*, Buffalo, 1956, p. 103.
(8) K. ANTONOWITZ, *Proceeding of the 5th Conf. on Carbon*, Buffalo, 1961, p. 46 et 56.
(9) D. CAMPBELL, C. JACKSON et W. F. K. WYNNE-JONES, *Nature*, 199, 1963, p. 1090.

(*Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la chaleur de déshydratation de la goethite.*
Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La déshydratation d'une goethite synthétique a été étudiée par la thermogravimétrie et la calorimétrie de dissolution à 71°C. La teneur en eau combinée satisfait au rapport stœchiométrique mais la substance est hygroscopique. La déshydratation absorbe 1,2 ± 0,3 kcal/mole, les corps solides étant bien cristallisés et l'eau liquide. La recristallisation du produit de décomposition libère au moins 2 kcal/mole.

La goethite, $Fe_2O_3$, $xH_2O$, ($x \geq 1$), de structure orthorhombique, est présente dans de nombreux minerais de fer. Les conditions de décomposition des échantillons naturels pouvant varier notablement avec la nature et la proportion des impuretés présentes ([1]), nous avons préparé une goethite au laboratoire en traitant un gel d'oxyde ferrique hydraté [([2]), ([3])]. L'examen spectrographique ne décèle que quelques traces de Ca, Al, Mg; un diagramme de rayons X confirme l'existence de goethite, exclusivement. Une étude thermogravimétrique (*fig.* 1) montre que la perte de poids principale à 220°C satisfait au rapport stœchiométrique $H_2O/Fe_2O_3 = 1$. La perte de poids, avant et après la décomposition, peut être attribuée à une désorption d'eau; une étude similaire nous a montré que la variation de poids est réversible entre 20 et 180°C; de même, les échantillons calcinés à 300°C sont fortement hygroscopiques.

Nous avons étudié la chaleur de déshydratation de la goethite à l'aide d'un calorimètre à dissolution en graphite, à marche pseudo-adiabatique, précédemment décrit ([4]), en limitant nos observations aux échantillons ayant fixé suffisamment d'eau pour éliminer les erreurs dues au mouillage de la substance lors de son immersion; une particularité du dispositif nous a permis de toujours dissoudre une même quantité d'eau totale (0,2700 g). Une préparation de goethite synthétique de granulométrie inférieure ou égale à 65 μ a été divisée en quatre échantillons de masses égales, dont trois ont été calcinés à l'air libre entre 300 et 1000°C; tous les produits ont été conservés ensemble en vase clos. Le matériau de départ répondait à la composition $Fe_2O_3$, 1,35 $H_2O$. Au total, 20 prises d'essai de 1/90 mole (2,0444 g) ont été dissoutes à 71°C dans 697,0 ± 0,5 g d'une solution aqueuse de HCl et $FeCl_3$ définie par les concentrations massiques suivantes : $Cl^-\ \% = 20{,}68 \pm 0{,}05$ et $Fe^{+++}\ \% = 0{,}178 \pm 0{,}002$; les élévations de température étaient de l'ordre de 0,1°C. La réaction molaire de dissolution peut s'écrire

$$(1)\qquad 360\left[HCl + 7{,}60\,H_2O + \frac{FeCl_3}{180}\right]_{\text{dissous}} + [Fe_2O_3 + 1{,}35\,H_2O]_{\text{condensé}} \rightarrow [354\,HCl + 2\,740{,}35\,H_2O + 4\,FeCl_3]_{\text{dissous}} + \Delta H,$$

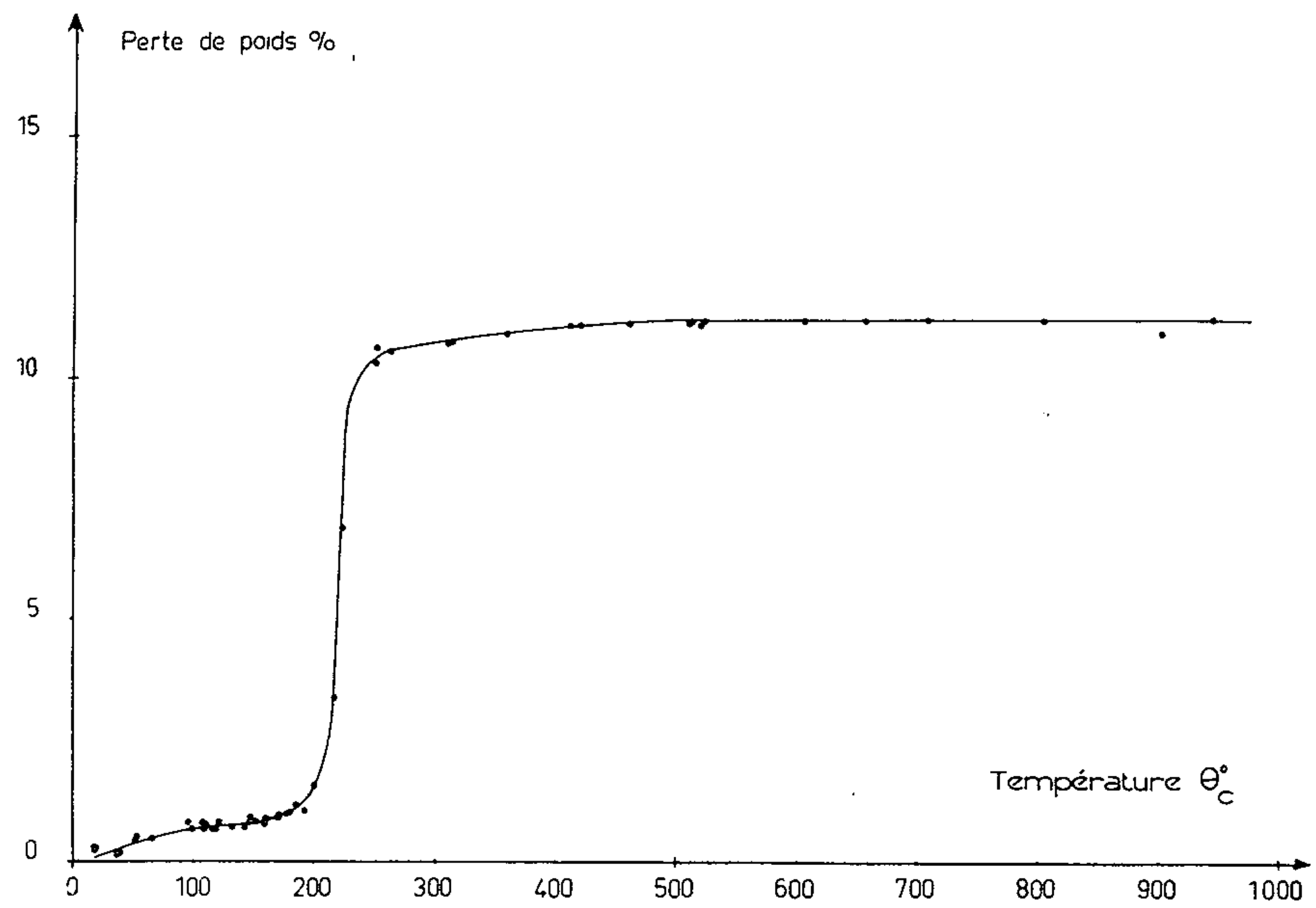
étant entendu que l'écriture du deuxième terme entre crochets ne présume rien quant au mode d'association de $Fe_2O_3$ et $H_2O$.

Le tableau I indique pour chaque échantillon :

— la température et la durée de calcination (sauf pour le matériau initial A);

— le pourcentage pondéral en eau, rapporté à la quantité de $Fe_2O_3$ effectivement présente dans chaque échantillon;

— la chaleur de dissolution (exothermique) $\Delta H$, de l'équation (1) déterminée sur cinq mesures;




Déshydratation de goethite synthétique. Chaque point représente la perte de poids entre l'ambiante et la température considérée, après un séjour suffisant pour atteindre un poids constant.

— la taille moyenne probable des cristallites estimées d'après les diagrammes de Debye et Scherrer.

TABLEAU I.

Les marges d'incertitude définissent des intervalles contenant les vraies valeurs avec une probabilité égale à 0,95 si les erreurs sont distribuées selon la loi de Laplace-Gauss.

| Repère. | Calcination. θ (°C). | Calcination. Durée. | $\frac{H_2O}{Fe_2O_3}$ (poids %). | Chaleur de dissolution ($\Delta H$ en kcal/mole). | Taille des cristallites. (Å). | Identification. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A....... | Sans | | 15,2 | $7,91 \pm 0,11$ | 240 | $FeOOH_x$ |
| B....... | 300 | 80 mn | 7,9 | $11,24 \pm 0,29$ | 73 | $Fe_2O_{3x}$ |
| C....... | 300 | 50 h | 3,9 | $11,01 \pm 0,29$ | 94 | $Fe_2O_{3x}$ |
| D....... | 990 | 2 h | 0,3 | $9,10 \pm 0,27$ | $\geq 170$ | $Fe_2O_{3x}$ |

Lorsque la température de calcination croît de 300 à 990°C, la taille des cristallites augmente et la chaleur de dissolution diminue. Ce fait doit être attribué à la diminution de surface de l'échantillon, ce qui réduit

l'énergie superficielle et limite la rétention d'eau. En supposant toute une mole constituée de grains cubiques et égaux se développant de 73 à 170 Å en produisant une diminution de 2,1 kcal de l'énergie superficielle, on détermine une énergie superficielle spécifique de 610 ergs/cm². Cette valeur est comparable à celle de $Al_2O_3$ près de son point de fusion : 690 ergs/cm² (5) et à celle de FeO à 1420°C : 585 ergs/cm² (6), valeur peu sensible à la présence de $Fe_2O_3$ (7). On constate, de plus, qu'entre les échantillons B et C, la rétention d'eau varie du simple au double alors que les chaleurs de dissolution ne sont pas significativement différentes; on vérifie ainsi que la chaleur de mouillage n'interfère pas avec nos mesures.

La chaleur de déshydratation se déduit par différence entre les chaleurs de dissolution des échantillons A et D pour lesquels les corps solides sont bien cristallisés :

$$(2) \qquad 2\,(FeOOH)_\alpha \rightarrow Fe_2O_{3\alpha} + H_2O_{liquide} + 1,2 \pm 0,3\ \text{kcal}.$$

L'eau libérée par la déshydratation à 220°C (figure 1) s'évapore en absorbant 8,1 kcal/mole (8) et la réaction complète s'écrit :

$$(3) \qquad 2\,(FeOOH)_\alpha \rightarrow Fe_2O_{3\alpha} + H_2O_{gaz} + 9,3\ \text{kcal}.$$

Ce résultat est très différent de celui obtenu au moyen de l'analyse thermique différentielle sur des échantillons naturels : environ 18 kcal/mole [(9), (10), (11)]. L'écart est trop grand pour résulter de la différence éventuelle de chaleur spécifique entre ($Fe_2O_3 + H_2O$) et 2 (Fe OOH), à considérer entre 71 et 220°C.

Cet excès de 8 à 9 kcal pourrait être dû en partie à la présence des impuretés dans les échantillons naturels, mais il résulte plus probablement de :

— la décomposition et l'évaporation dans des conditions très éloignées d'un état d'équilibre;

— un faible degré de cristallisation (chaleur de cristallisation non libérée);

— une désorption d'eau sur une grande surface (chaleur de désorption).

Ces perturbations sont provoquées par le principe même de l'A. T. D. qui saisit une information transitoire et superpose à la déshydratation de la goethite les effets particuliers d'une grande surface dont les dimensions sont inconnues et variables au cours des mesures. La calorimétrie de dissolution, qui permet d'atteindre des effets thermiques entre deux états définis, indique déjà que la recristallisation libère au moins 2,1 kcal/mole. Des mesures sont en cours pour préciser l'importance de la chaleur de fixation d'eau au voisinage de la siccité complète.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J. Bénard, Mme A. Michel et G. Chaudron, *Bull. Soc. franç. Min.*, 1944-1945, p. 373.

(2) J. Böhm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 149, 1925, p. 203.
(3) R. Fricke et P. Ackermann, *Z. Elektrochem.*, 40, 1934, p. 630.
(4) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5337.
(5) W. D. Kingery, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 6.
(6) P. Kozakevitch, *Rev. Metall.*, 66, nos 8 et 9, 1949, p. 505.
(7) S. I. Popel et O. A. Esin, *Fiz. khim. Osnovy Proïzv Stali*, 497, Symp., 24-29 janvier 1955, Moscou, Acad. Sc. U. R. S. S., 1957.
(8) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1, 1956, p. 471.
(9) P. L. Arens, *Thèse*, Wageningen, 1951.
(10) J. Barshad, *Amer. Mineral.*, 37, 1952, p. 667.
(11) G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Min. Cristal.*, 77, 1954, p. 953.

*(Département Chimie physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'inhibition des maximums en polarographie, le maximum maximal et la méthode de la force électromotrice de mouvement.* Note (*) de M. **Erwin Heintz**, présentée par M. Georges Champetier.

Comparaison entre les résultats obtenus avec une nouvelle méthode de l'auteur et les maximums habituels de la polarographie et leur inhibition. Les maximums, identiques dans les deux cas, sont ramenés à l'hydratation des ions. L'effet maximal de l'hydratation se situant aux concentrations moyennes, se manifeste de plusieurs manières en Chimie physique (effet redresseur, constante diélectrique, floculation), mais aussi dans d'autres domaines, notamment en Biologie.

Nous avons montré [1] qu'on peut obtenir des maximums de polarographie avec une électrode vibrante en fil de platine à condition de ne mesurer que le courant produit par la vibration. Cette dernière engendre une force électromotrice de mouvement. Ces maximums ont toutes les propriétés des maximums habituels de la polarographie. En particulier, ils sont inhibés par les inhibiteurs habituels.

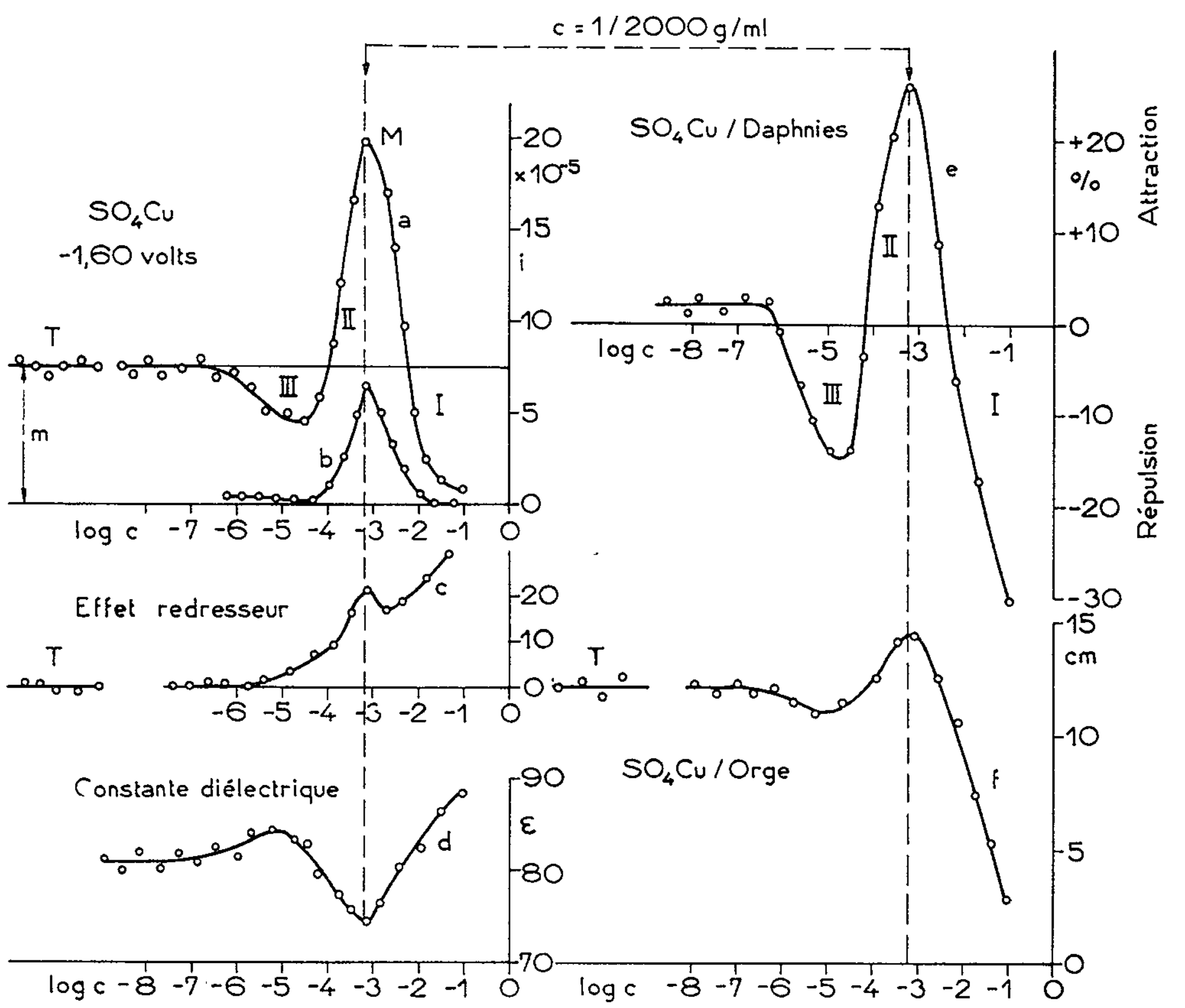
Le maximum de l'hydrogène à environ — 2,2 V (électrode en platine) obtenu par exemple avec du NaCl et qui sert en même temps d'électrolyte de base, est particulièrement sensible à l'inhibition. Il se laisse facilement influencer par un grand nombre de substances différentes. Nous avons essayé KCl, HCl, $H_2SO_4$, $CuSO_4$, I, $AuCl_3$, quinine, nicotine, nitrobenzène, différents acides aminés, éther, des alcools et autres. Ces substances inhibent le maximum de l'hydrogène à des degrés différents.

Lorsqu'il s'agit de mesurer l'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur, nous avons souvent mesuré à potentiel fixe. Dans ce cas on a intérêt de choisir ce potentiel sur la pente du maximum vers — 1,6 ou — 1,8 V (potentiel de demi-onde de l'hydrogène).

L'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur. Cependant aux concentrations moyennes un autre phénomène intervient; entre l'inhibition des faibles et des fortes concentrations s'intercale un effet contraire passant par un maximum M. Sur la figure *a* est représenté par *m* l'intensité du maximum de l'hydrogène fournie par l'électrolyte de base (NaCl à 0,05 ‰) sans inhibiteur. Cette intensité diminue lorsqu'on ajoute des quantités progressives de $CuSO_4$ comme inhibiteur (courbe *a*). Cependant, aux concentrations moyennes, *m* augmente et passe au-dessus de sa valeur initiale avec un maximum M. Ce maximum correspond à celui qu'on obtient avec l'inhibiteur seul sans électrolyte de base (*cf.* courbe *b*). Il est situé pour $CuSO_4$ à une concentration voisine de 1/2 000 g/ml. Il est dû, comme nous l'avons montré [1], à l'hydratation des ions abandonnant leur eau à la cathode et diluant ainsi la solution près de la cathode. La cathode vibrante en se déplaçant passe alors de cet endroit de faible dilution à un endroit où la solution est concentrée normalement et engendre de ce fait un potentiel de mouvement.

En fonction de la concentration, l'effet de l'hydratation des ions passe nécessairement par un maximum. Car cet effet est proportionnel à $nh$ ($h$, taux d'hydratation de la solution par ion, et $n$, le nombre d'ions hydratés par unité de volume) et il est égal à zéro si $n = 0$ (concentrations très faibles) ou si $h = 0$, ce qui a lieu aux concentrations très fortes.

L'origine du maximum M se trouve ainsi expliqué. Cependant on remarque que son intensité est plus grande que celle du maximum de la courbe *b*. C'est l'effet bien connu en polarographie de l'« exaltation » des maximums en présence d'un électrolyte.




Courbe *a* : Inhibition de l'hydrogène à — 1,60 V par $CuSO_4$; *m*, intensité de l'hydrogène de l'électrolyte de base NaCl 0,05 ‰; M, maximum de l'effet de l'hydratation pour $c = 1/2\,000$ g/ml.

« *b* : Effet de l'hydratation de $CuSO_4$ sans électrolyte de base.

« *c* : Anomalie de l'effet redresseur à 1/2 000 g/ml.

« *d* : Minimum de la constante diélectrique à 1/2 000 g/ml.

« *e* : Action de $CuSO_4$ sur le comportement de Daphnies, maximum à 1/2 000 g/ml.

« *f* : Croissance de l'orge sous l'influence de $CuSO_4$, maximum à 1/2 000 g/ml.

D'autre part, lorsque la concentration de la substance à inhiber a été choisie de façon que *m* soit maximal, dans ce cas le maximum M augmente lui aussi et devient le « maximum maximal ».

Nous retrouvons ainsi, par la méthode de la force électromotrice de mouvement, l'exaltation et le maximum maximal de la polarographie

habituelle, ce qui confirme à nouveau l'identité des maximums produits par les deux méthodes. De plus, nous avons expliqué l'origine des maximums et du maximum maximal.

Avec toutes les substances éprouvées comme inhibiteurs, nous avons obtenu, en fonction de la concentration, des courbes triphasiques dans le genre de celle de $CuSO_4$ (courbe *a* de la figure) avec un maximum se plaçant pour chaque substance à une autre concentration.

Cet effet maximum de l'hydratation des ions doit d'ailleurs se retrouver dans d'autres mesures physicochimiques, notamment dans la courbe de la constante diélectrique, puisque les dipôles de l'eau fixés par les champs électriques au voisinage des ions ne participent plus que partiellement à la polarisation par un champ électrique extérieur. Effectivement on trouve, d'après la méthode de l'ellipsoïde de Fürth avec une fréquence de 50 c/s [(2), (3)], un minimum dans ce cas et ce qui importe, à la même concentration que le maximum M (*cf.* courbe *d*).

L'effet maximal de l'hydratation se fait remarquer encore par une anomalie à maximum dans la courbe de l'effet redresseur obtenue sous faible voltage avec un courant de 1-5 c/s (4) et situé aussi à la même concentration que le maximum M (*cf.* courbe *c*).

On peut encore obtenir un autre maximum et toujours à la même place que le maximum M et dû à l'effet maximum de l'hydratation. On sait qu'un colloïde peut floculer par addition d'un électrolyte. Le blanc d'œuf dilué dans l'eau et auquel on ajoute du $CuSO_4$ à différentes concentrations, donne une zone de floculation avec un maximum. La courbe de l'intensité de la floculation ressemble à la courbe *b* et le maximum se place comme celui de la courbe *b* à 1/2 000 g/ml.

On voit donc qu'un certain nombre d'effets chimicophysiques tels que les maximums de la polarographie, l'anomalie à maximum de l'effet redresseur, le minimum de la constante diélectrique et le maximum de la floculation sont gouvernés par la configuration interne des solutions et dans laquelle l'hydratation des ions semble jouer un rôle principal. D'après cela, il n'est pas surprenant que les solutions étudiées donnent également dans d'autres domaines des courbes à trois zones avec un maximum correspondant à l'effet maximal de l'hydratation.

Nous avons mis en évidence de telles courbes dans nos recherches de Biologie animale où l'action de substances odorantes sur le comportement de Poissons ou de Daphnies fut mesurée en fonction de la concentration des solutions [(5), (6)]. Ces actions étaient des répulsions ou des attractions et menaient en fonction de la concentration à des courbes triphasiques avec un maximum de l'attraction aux concentrations moyennes se situant entre des zones de répulsion aux faibles et aux fortes concentrations. Les maximums de l'attraction se situent encore à la même concentration que les maximums M (*cf.* courbe *e* de l'action de $CuSO_4$ sur des Daphnies

avec un maximum de l'attraction se situant vers 1/2 000 comme tous les maximums de $CuSO_4$).

Citons encore l'exemple de la croissance de l'orge où les plantes furent arrosées avec des solutions de $CuSO_4$. La courbe (*cf.* courbe *f*) montre qu'à la concentration de 1/2 000 il y a exaltation avec un maximum de la croissance par rapport aux témoins T; tandis que les fortes concentrations inhibent la croissance.

D'après l'ensemble de ces données, il semble qu'un certain nombre d'effets physicochimiques, ainsi que des effets biologiques, dépendent directement de l'effet maximal de l'hydratation des ions des solutions.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) E. Heintz, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2556.
(2) Fürth, *Z. Phys.*, 44, 1927, p. 256.
(3) R. Pechhold, *Ann. Phys.*, 83, 1927, p. 427.
(4) E. Heintz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2034.
(5) E. Heintz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2283.
(6) E. Heintz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3241.

(*Laboratoire de Psycho-physiologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du* $pO^{=}$ *sur le potentiel d'oxydation de diverses électrodes dans l'eutectique* LiCl-KCl [1]. Note (*) de MM. **Jean Hladik**, **Frédéric Caby** et $M^{me}$ **Geneviève Morand**, présentée par M. Paul Pascal.

Le degré d'oxydation d'un bain de chlorures fondus augmente avec la richesse du bain en ions $O^{=}$, ce qui a pour conséquence le déplacement du potentiel d'oxydation de différents métaux vers les potentiels négatifs lorsque le $pO^{=}$ du bain diminue.

Nous avons étudié le comportement électrochimique de différentes électrodes dans l'eutectique LiCl-KCl. La cellule est de type classique. L'électrode de référence est constituée par un fil de platine plongeant dans un tube en verre pyrex contenant l'eutectique à concentration 1 M en ion $Pt^{++}$ [2]. On fixe le $pO^{=}$ du bain en y ajoutant une certaine quantité de baryte anhydre. Un potentiostat règle les potentiels de l'électrode contrôlée, leur permettant une variation continue de 30 mV/mn.

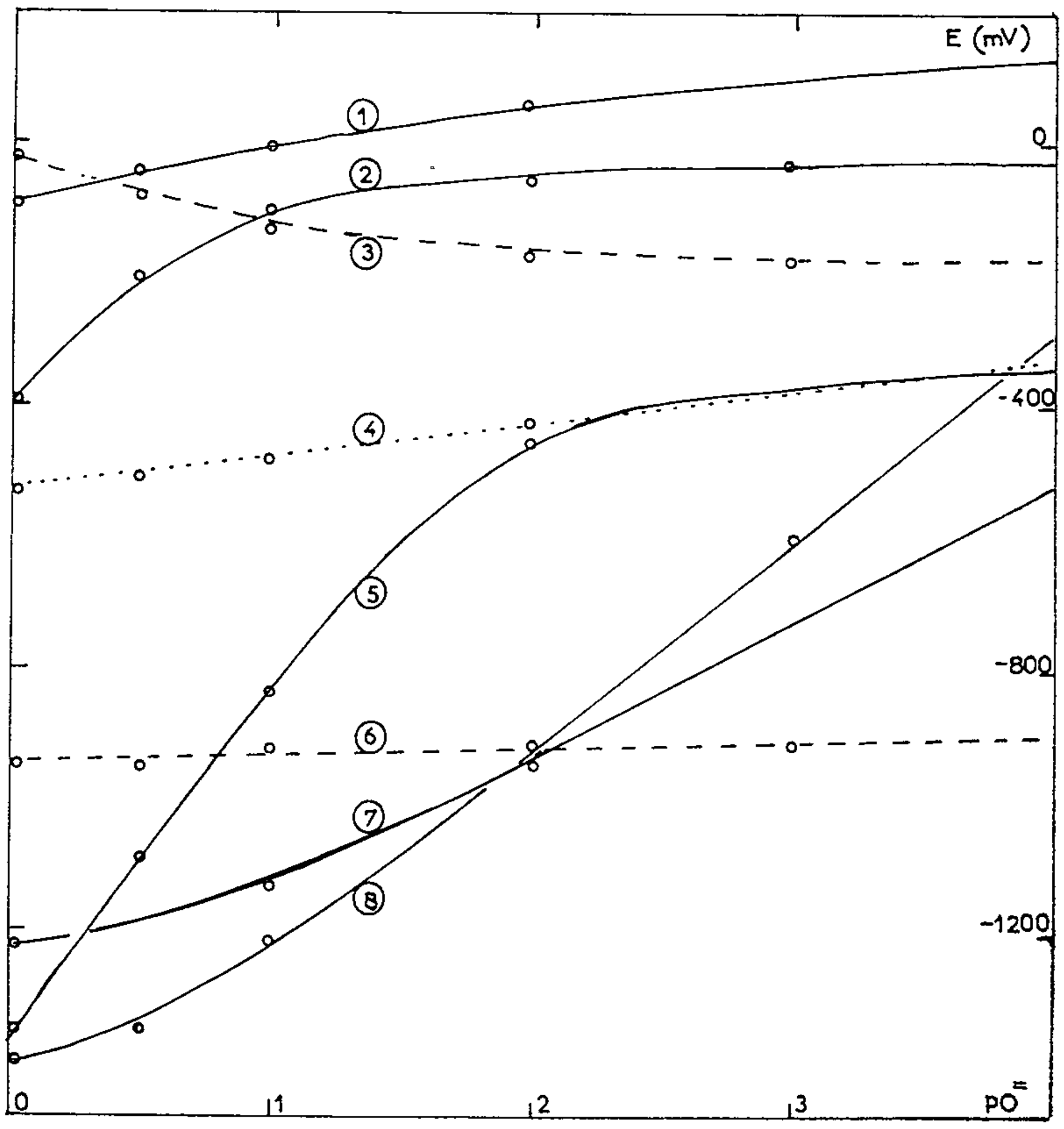
Les courbes intensité-potentiel obtenues sont extrapolées à intensité nulle, les valeurs des potentiels correspondants sont rassemblées dans la figure 1.

Lorsque les potentiels d'oxydation dus aux chlorures [[3], [4], [5]] et aux ions $O^{=}$ ont des valeurs assez différentes, on observe sur le polarogramme la présence de deux vagues, l'une étant proportionnelle à la concentration en ions $O^{=}$. C'est ce qui a lieu avec les électrodes de molybdène, tungstène, tantale et graphite. Les autres métaux que nous avons étudiés ne nous ont pas permis de dissocier les deux formes d'oxydation.

On a tenté une vérification des résultats expérimentaux ainsi obtenus en calculant les potentiels d'oxydoréduction théoriques. On a dû pour ce calcul faire un certain nombre d'hypothèses en l'absence de données complètes. En particulier, nous avons négligé les énergies de dissolution, de solvatation et de formation de complexes, puisque les données thermodynamiques [6] utilisées sont valables uniquement pour des corps non dissous, solides ou gazeux. On obtient les valeurs suivantes pour les potentiels normaux par rapport au potentiel de l'oxygène à 450°C.

| $\Delta F$ (cal). | | $E_0$ (mV). |
|---|---|---|
| — 45 800 | $Au-Au^{3+}$ | + 330 |
| — 2 000 | $Pt-Pt^{++}$ | + 43 (627°C) [7] |
| — 500 | $Pd-Pd^{++}$ | + 11 (627°C) [7] |
| + 8 600 | $Rh-Rh^{++}$ | — 187 |
| + 21 600 | $Cu-Cu^{++}$ | — 474 |
| + 93 450 | $C-C^{4+}$ | —1010 |
| +106 800 | $Mo-Mo^{4+}$ | —1156 |
| +107 000 | $W-W^{4+}$ | —1158 |
| +411 700 | $Ta-Ta^{5+}$ | —1780 |

L'accord avec les valeurs expérimentales est convenable (*figure*) compte tenu, d'une part, des hypothèses faites, d'autre part de ce que les polarogrammes ont été tracés en l'absence de la forme oxydée correspondante dans le bain. D'autre part, on note l'apparition d'un phénomène de passivation pendant le tracé des courbes intensité-potentiel. Le courant diminue ou subit des fluctuations importantes lorsque le potentiel augmente à partir




Potentiels d'oxydation dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C.
1, or; 2, platine; 3, palladium; 4, carbone; 5, molybdène;
6, cuivre; 7, tantale; 8, tungstène.

d'une valeur située au-delà du potentiel d'oxydation. Pratiquement, toutes les électrodes présentent, à des degrés divers, ce phénomène de recouvrement du métal au contact du bain, par une couche formée des produits d'oxydatin de l'électrode. Ceci résulterait du faible produit de solubilité de la plupart des oxydes étudiés dans les chlorures fondus [(2), (8)].

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) Ce travail a été effectué, grâce au Fonds de Développement de la Recherche scientifique et technique, au Laboratoire de Physique-Enseignement, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.

(2) G. Delarue, *Thèse ingénieur-docteur*, Paris, 1960.
(3) H. A. Laitinen et C.-H. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1015.
(4) H. A. Laitinen et J. W. Pankey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1053.
(5) J. W. Pankey, *Ph. D. Thesis*, Université d'Illinois, 1958.
(6) *Handbook of Chemistry and Physics*, 39e éd., p. 1720 à 1737.
(7) P. Degobert et O. Bloch, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1887.
(8) R. Molina, *Thèse ingénieur-docteur*, Paris, 1961.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Températures caractéristiques de Debye du gallium déduites de la variation de sa résistivité électrique.* Note (*) de M. **Robert Reich**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur, en comparant les résistivités mesurées à l'expression théorique de la résistivité idéale donnée par Bloch et Grüneisen a trouvé que la température de Debye du gallium est de 220°K selon l'axe cristallographique [010] et de 205°K selon l'axe [001] et ce, dans l'intervalle de température compris entre 70 et 293°K.

On sait que Bloch et Grüneisen (1) ont été amenés à établir la relation suivante :

$$\rho_i = \text{Cte}\,\frac{T^5}{\theta_R^6}\int_0^{\frac{\theta_R}{T}} \frac{z^5\,dz}{(e^z-1)(1-e^{-z})},$$

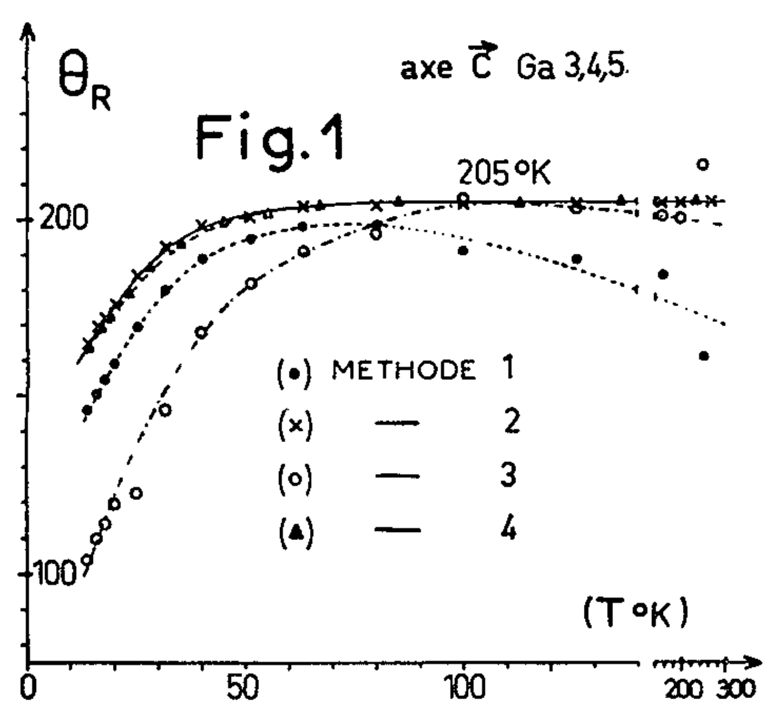
pour exprimer la variation de la résistivité idéale en fonction de la température T. Dans cette relation, la grandeur $\theta_R$ joue un rôle analogue à la température caractéristique que Debye introduisit dans l'expression théorique des chaleurs spécifiques. Ces températures caractéristiques de Debye sont liées à la fréquence limite $\nu_m$ de vibration du réseau atomique par la relation :

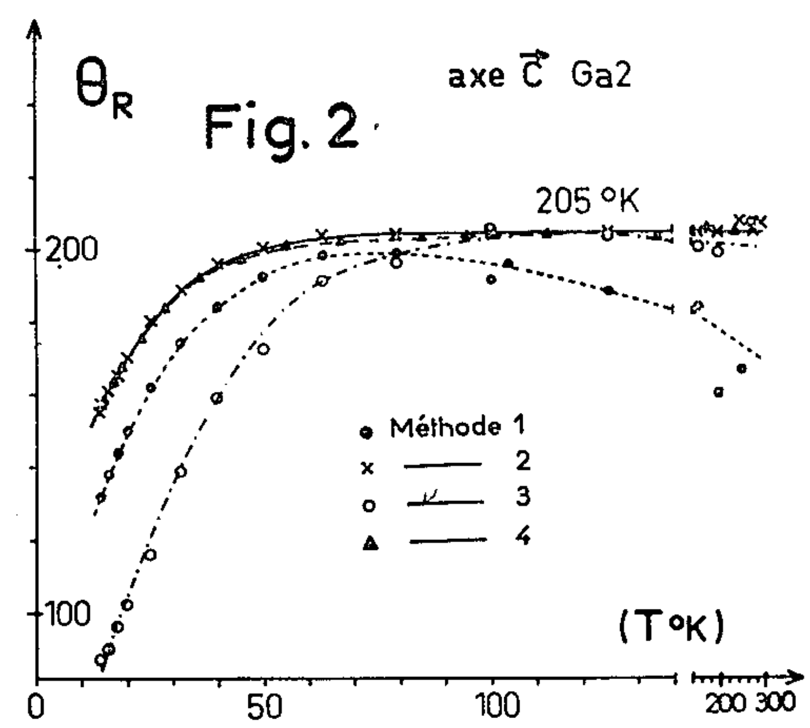
$$\hbar\omega = k\theta, \qquad \text{où} \quad \omega = 2\pi\nu_m,$$

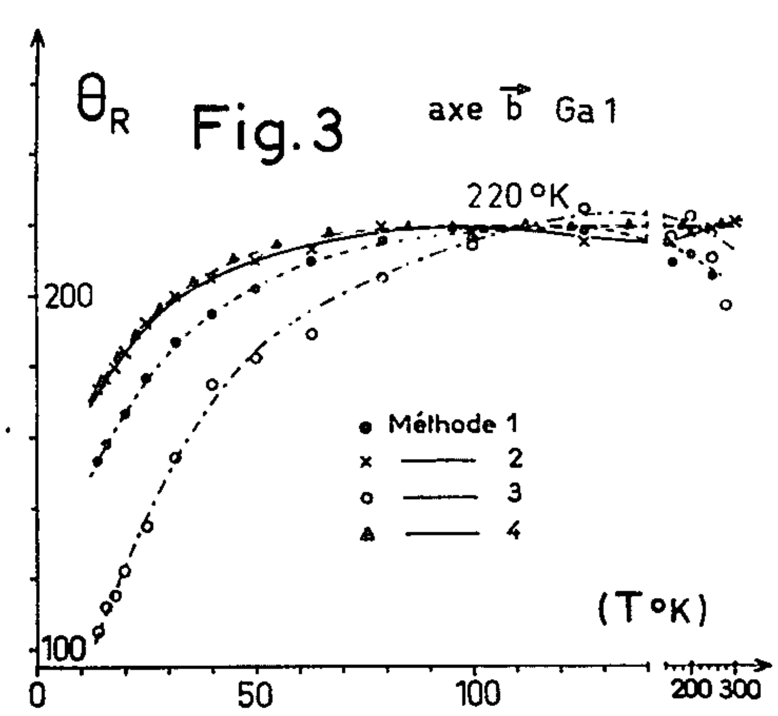
$\omega$ étant la pulsation, $k$ et $\hbar$ les constantes de Boltzmann et de Planck. Rappelons ici que la théorie de Debye suppose que les états vibratoires d'agitation thermique du solide, présentent un spectre continu de fréquences, allant des fréquences les plus basses $\nu = 0$ jusqu'à une limite supérieure $\nu_m$, dite fréquence de coupure. Cette fréquence maximale est supposée être la même pour les composantes longitudinales et transversales des phonons. Dans un domaine de température donné, nous dirons que la température caractéristique de Debye $\theta_R$ prend une valeur particulière, lorsque pour cette valeur de $\theta_R$ l'expression précédente traduit relativement bien la variation de la résistivité électrique trouvée expérimentalement. Pour effectuer cette comparaison des résistivités idéales des échantillons de gallium étudiés (2) à l'expression de Grüneisen, nous avons utilisé les quatre méthodes proposées par Kelly (3). Pour l'axe cristallographique $\vec{c}$ [001], les variations de la température caractéristique $\theta_R$ en fonction de la température sont données par les courbes des figures 1 et 2. La figure 1 correspond aux échantillons de gallium les plus purs Ga 3, 4 et 5 dont les puretés s'échelonnent entre 99,9974 et 99,9996 % et la figure 2 au gallium le plus impur Ga 2 de titre 99,82 %. Les seconde et quatrième méthodes de Kelly, qui sont les seules à ne pas tenir la température de Debye pour une constante, donnent des courbes pratiquement confondues présentant un palier entre 70 et 293°K. Les courbes obtenues

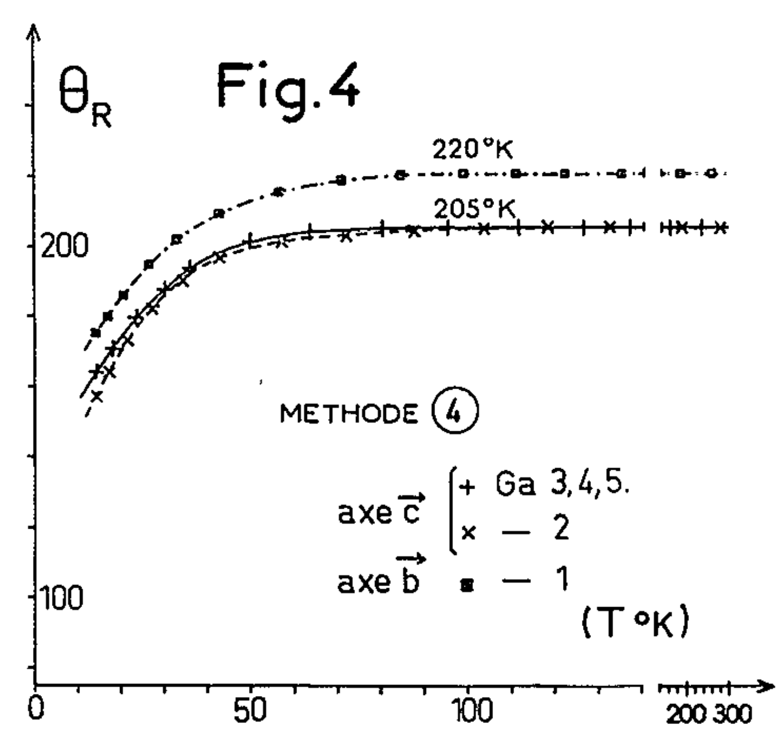
par les deux autres méthodes ne présentant pas ce palier, la dépendance de $\theta_R$ en fonction de la température s'avère donc la seule hypothèse de calcul valable. La comparaison des courbes des figures 1 et 2 montre qu'aux températures inférieures à 70°K les valeurs de $\theta_R$ pour les métaux purs Ga 3, 4 et 5 sont légèrement supérieures à celles du gallium le plus impur et ce, quelle que soit la méthode de calcul utilisée. Cette influence des impuretés sur la valeur de la température de Debye aux basses températures, que nous avions déjà constatée [1] pour l'étain (*fig.* 5) et le béryllium (*fig.* 6), a trouvé une justification théorique dans les récents travaux de Rezanov et Masharov [5]. Quant au palier, situé entre 70 et 303°K, remarquons que sa valeur, correspondant à une température de Debye de 205°K, ne dépend pas du degré de pureté. Cette indépendance vis-à-vis des impuretés s'explique par le fait que nous nous trouvons dans un domaine de température où la règle de Matthiessen est applicable [2]. Sur la figure 3, nous avons porté la variation de la température de Debye en fonction de la température, pour la direction cristallographique $\vec{b}$ [010]. Nous pouvons constater, aux températures supérieures à 70°K, l'existence d'un palier qui donne une température caractéristique de 220°K pour l'axe $\vec{b}$. Cette différence de température de Debye selon les axes cristallographiques provient sans doute de ce que le rapport des résistivités idéales selon les axes $\vec{c}$ et $\vec{b}$ varie en fonction de la température. En effet, dans le cas des échantillons Ga 3 (99,9974 %) et Ga 1 (99,9985 %), ce rapport décroît d'une valeur de 8 à 6,8 quand on passe de 14 à 293°K. Signalons ici que nos températures de Debye conduisent à un rapport $\rho_{273^\circ K}/\rho_0$ de 1,38 pour l'axe cristallographique $\vec{c}$ et de 1,29 pour l'axe $\vec{b}$, en accord avec les valeurs de 1,39 et 1,28, obtenues par application de la relation de Grüneisen-Borélius, selon laquelle $R_T/R_0 = 1,17\ T/\theta - 0,17$. Il n'en est pas de même, si l'on introduit dans cette relation la valeur de température de Debye de 125°K, souvent citée dans la littérature, et qui est tirée de la formule de Lindemann, liant les températures de Debye et de fusion d'un métal. Par contre, nos valeurs de températures de Debye sont très voisines de celles $\theta_D$, déduites de mesures de chaleurs spécifiques par Clusius et Harteck [6]. Ces auteurs trouvent en effet une valeur de $\theta_D$ d'environ 225°K pour les températures comprises entre 50 et 150°K. Nous retrouvons ici pour le gallium, entre les températures de Debye $\theta_R$ et $\theta_D$ (déduites respectivement des mesures de résistivités électriques et de chaleurs spécifiques) un accord que nous avions déjà constaté pour l'étain et le béryllium [1]. Cet accord ne susciterait aucune discussion, si les vibrations longitudinales et transversales avaient effectivement la même fréquence de coupure, hypothèse qui est à la base du modèle de Debye. En fait, Brillouin a montré par l'étude des spectres de fréquence qu'il n'en était rien, même dans le cas des métaux réputés

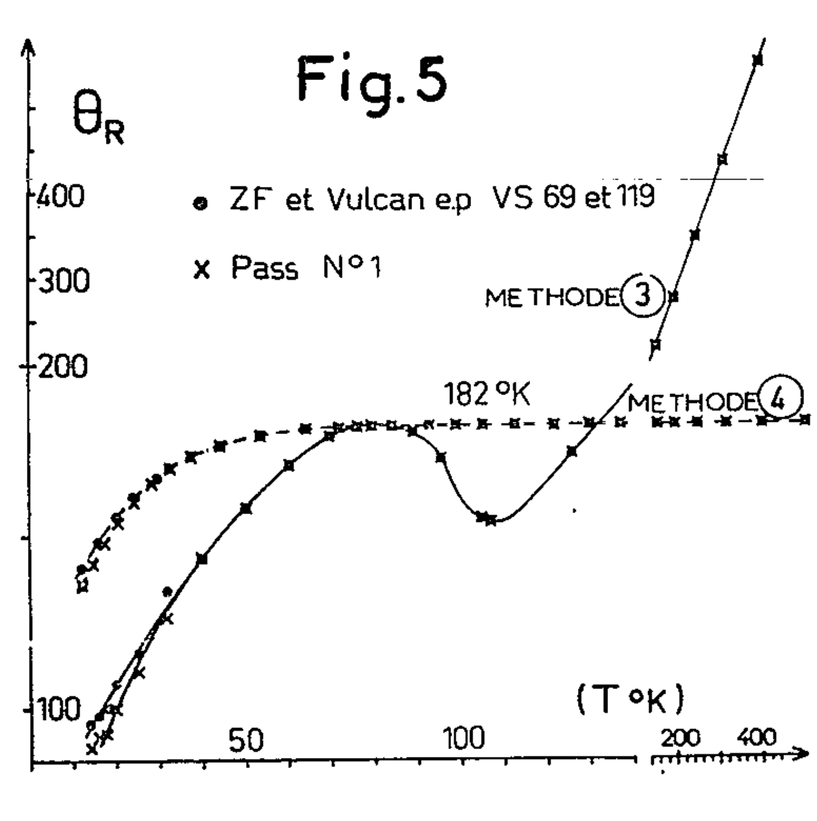
isotropes. Malheureusement l'affirmation selon laquelle $\theta_R$ doit être non pas égale mais supérieure à $\theta_D$, ne se trouve pas davantage assurée. En effet, l'hypothèse sur laquelle elle repose, à savoir que seules les vibrations longitudinales interviennent dans la diffusion des électrons de conduction, se trouve parfois infirmée, Blackman [7] ayant montré que la température de Debye $\theta_L$ afférant aux phonons longitudinaux, peut être supérieure

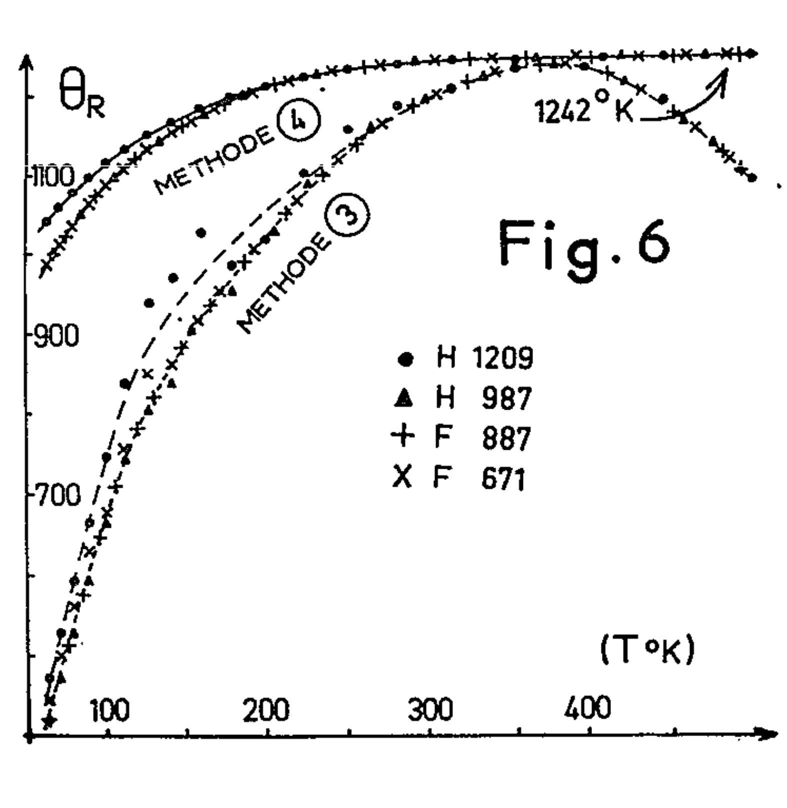


et non égale à $\theta_R$. Nous avons constaté que cela était aussi le cas du gallium, puisque nous avons calculé, à partir des valeurs de vitesses de propagation des ondes élastiques dues à Erny [8], une valeur de $\theta_L$ de 508°K, supérieure à $\theta_R = 220$°K. Ainsi donc, se trouve posé dans le cas de métaux à structure complexe, tels que l'étain, le béryllium et le gallium, le problème de l'accord entre les valeurs des températures de Debye $\theta_R$ déduites des résistivités électriques et celles $\theta_D$ tirées des mesures de chaleurs spécifiques, problème qui n'a pas reçu de solution pour les métaux nobles [(¹), (⁹)]. Ajoutons pour conclure que l'existence de longs paliers sur les courbes exprimant $\theta_R$ en fonction de la température, démontre que la relation théorique de Bloch-Grüneisen est une expression satisfaisante de la résistivité idéale, pour des températures supérieures au tiers de la température de Debye. Ce fait avait déjà été constaté pour l'étain et le béryllium [4], comme le montrent les figures 5 et 6.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(¹) E. Grüneisen, *Ann. Phys.*, 16, 1933, p. 530; F. Bloch, *Z. Phys.*, 52, 1928, p. 555; 59, 1930, p. 208.
(²) R. Reich, J. Bonmarin et A. Peyron, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2814.
(³) F. M. Kelly et D. K. C. Mac Donald, *Can. J. Phys.*, 31, 1953, p. 147.
(⁴) R. Reich et Vu Quang Kinh, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4432 et 5558.
(⁵) A. I. Rezanov et S. I. Masharov, *Fiz. metal. metalloved*, 13, n° 1, 1962, p. 1.
(⁶) K. Clusius et P. Harteck, *Z. Phys. Chem.*, 134, 1928, p. 243.
(⁷) M. Blackman, *Proc. Phys. Soc.*, A 64, 1951, p. 681.
(⁸) M. E. Erny, *Métaux Corrosion*, 33, 1958, p. 253.
(⁹) F. M. Kelly, *Can. J. Phys.*, 32, 1954, p. 81.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude de fluage d'un acier inoxydable austénitique* (25-20) *à basse température.* Note (*) de MM. **Félix Bertaut**, **Jean Geneste**, **Roger Voyer** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

Un examen par micrographie et diffraction électronique montre que l'acier inoxydable 25-20 n'a pas de transformation martensitique par écrouissage; même à 20°K il ne donne que des traces d'une phase tétragonale. Les courbes de fluage (à 300, 77 et 20°K) ne présentent pas les anomalies trouvées dans le 18-10.

Des études faites sur le fluage à basse et très basse température d'un acier inoxydable 18-10 à bas carbone (0,03 %) ont montré que sa déformation n'est pas due à la transformation austénite (γ) martensite (α) [1]; on a toutefois remarqué un maximum de fluage dans la zone de la limite élastique suivi d'une décroissance de la vitesse de fluage sans doute due au blocage du mouvement des dislocations par la martensite formée.

Il était intéressant de vérifier pour un acier austénitique stable dans les conditions des essais, c'est-à-dire restant en phase (γ), que le fluage se produisait également mais que la décroissance de la vitesse aux charges élevées, décroissance que nous avions attribuée à la transformation, n'avait pas lieu.

Nous avons étudié à cet effet le comportement d'un acier austénitique (Cr, 25,15; Ni, 18,65; C, 0,175 %) hypertrempé depuis 1150°. L'étude a été faite à 300, 77 et 20°K sous contrainte constante à l'aide d'un appareil du type Andrade décrit antérieurement [2].

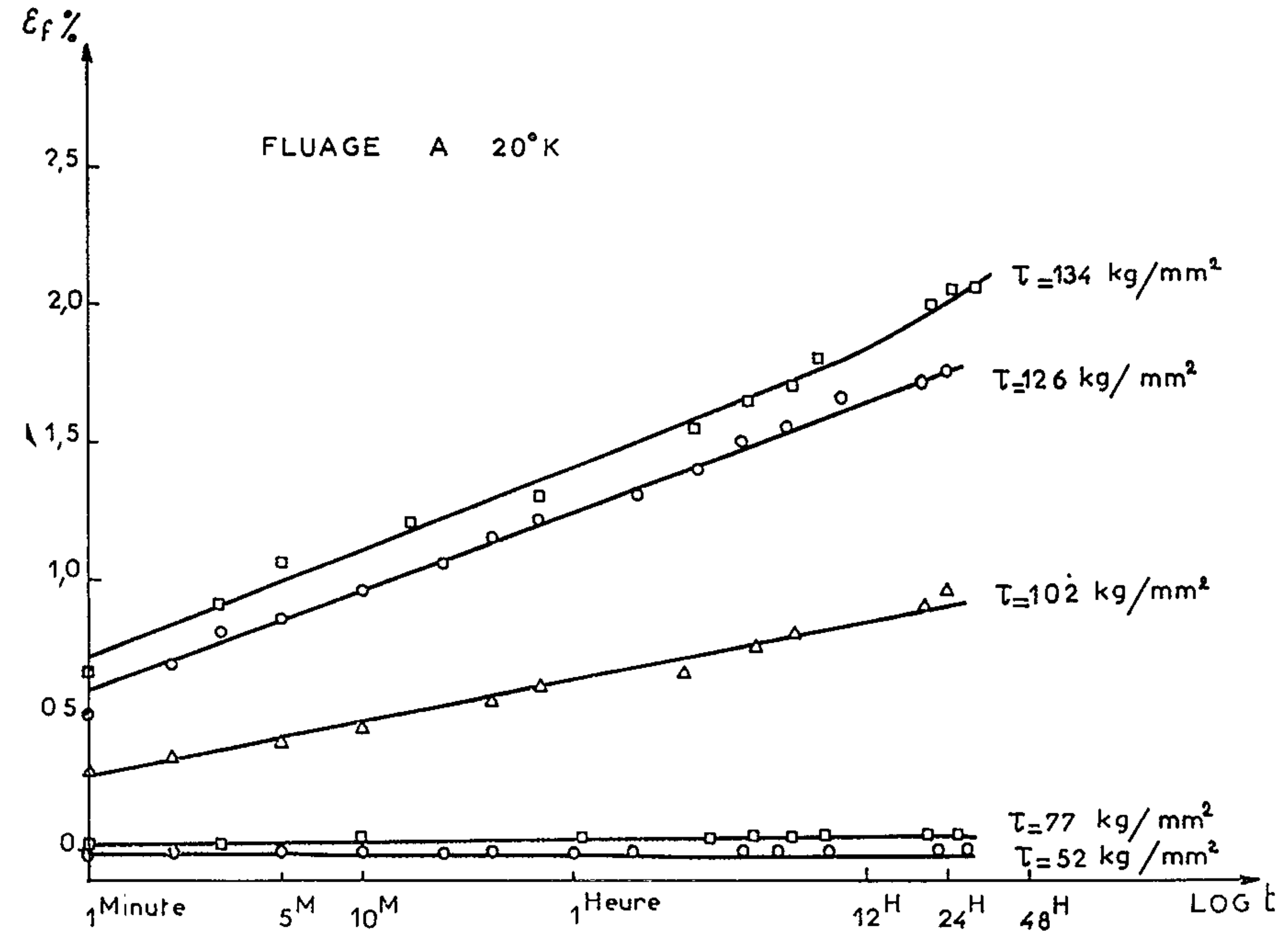



Fig. 1.

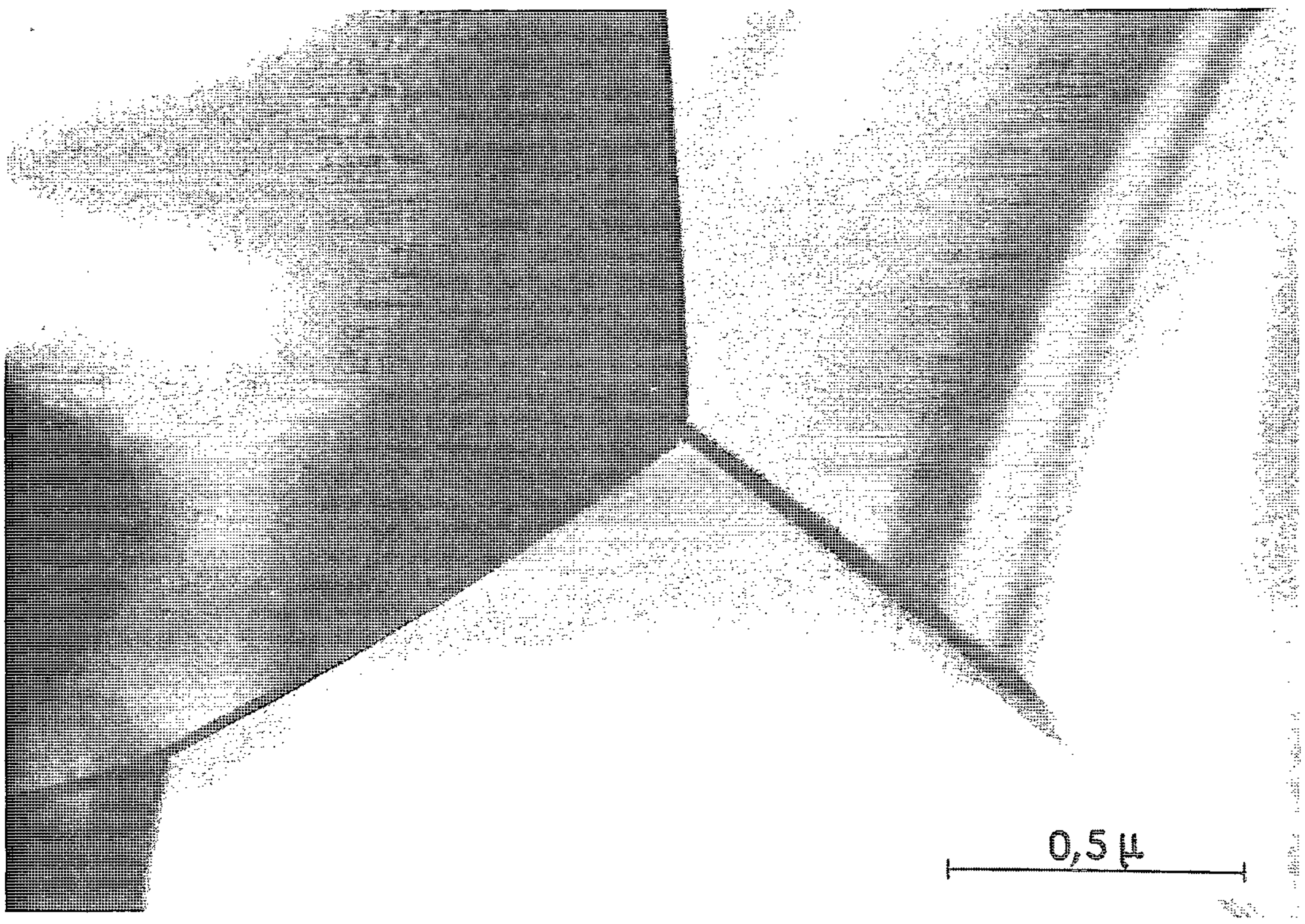



Fig. 4.

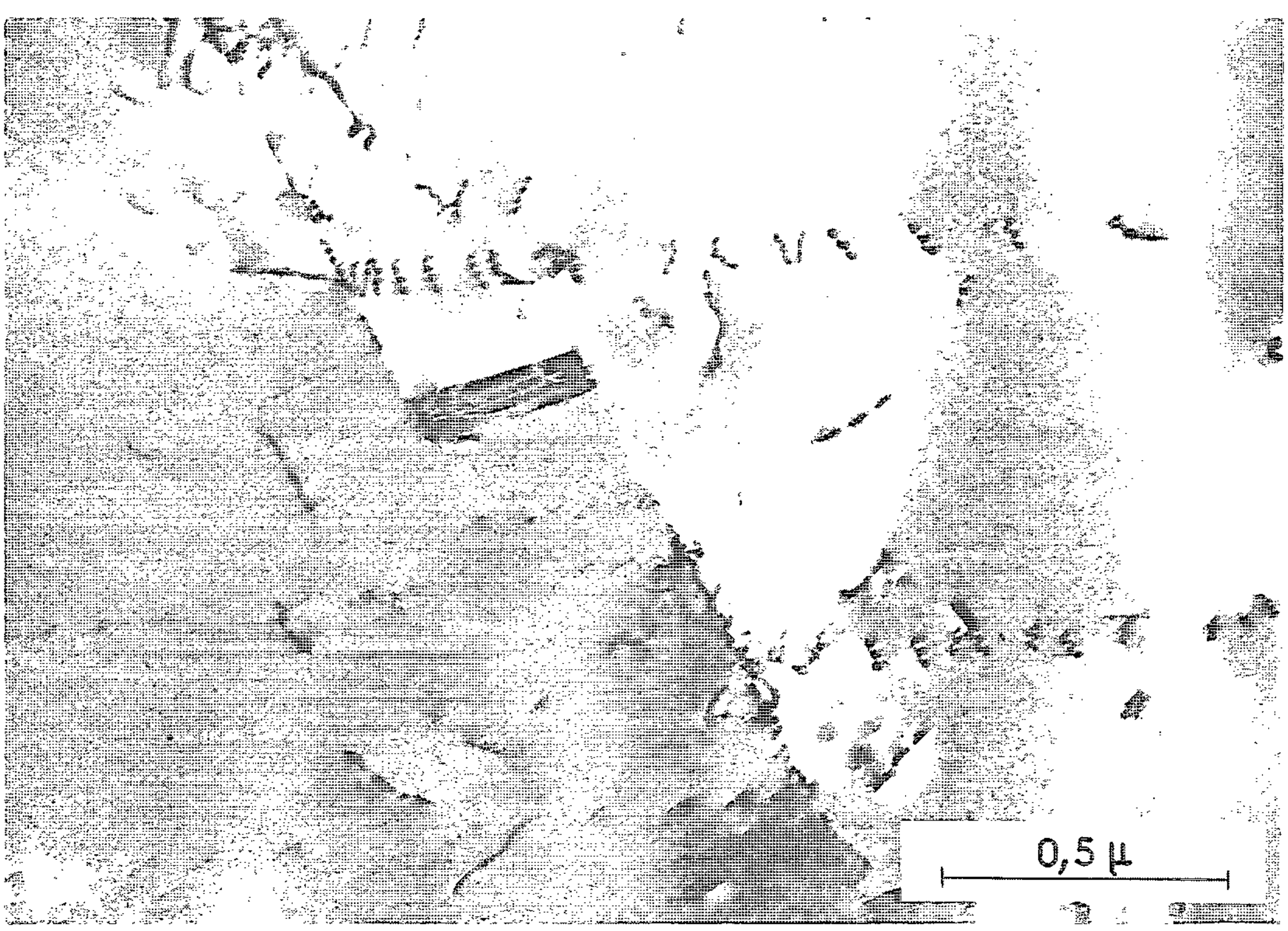



Fig. 5.

PLANCHE II.

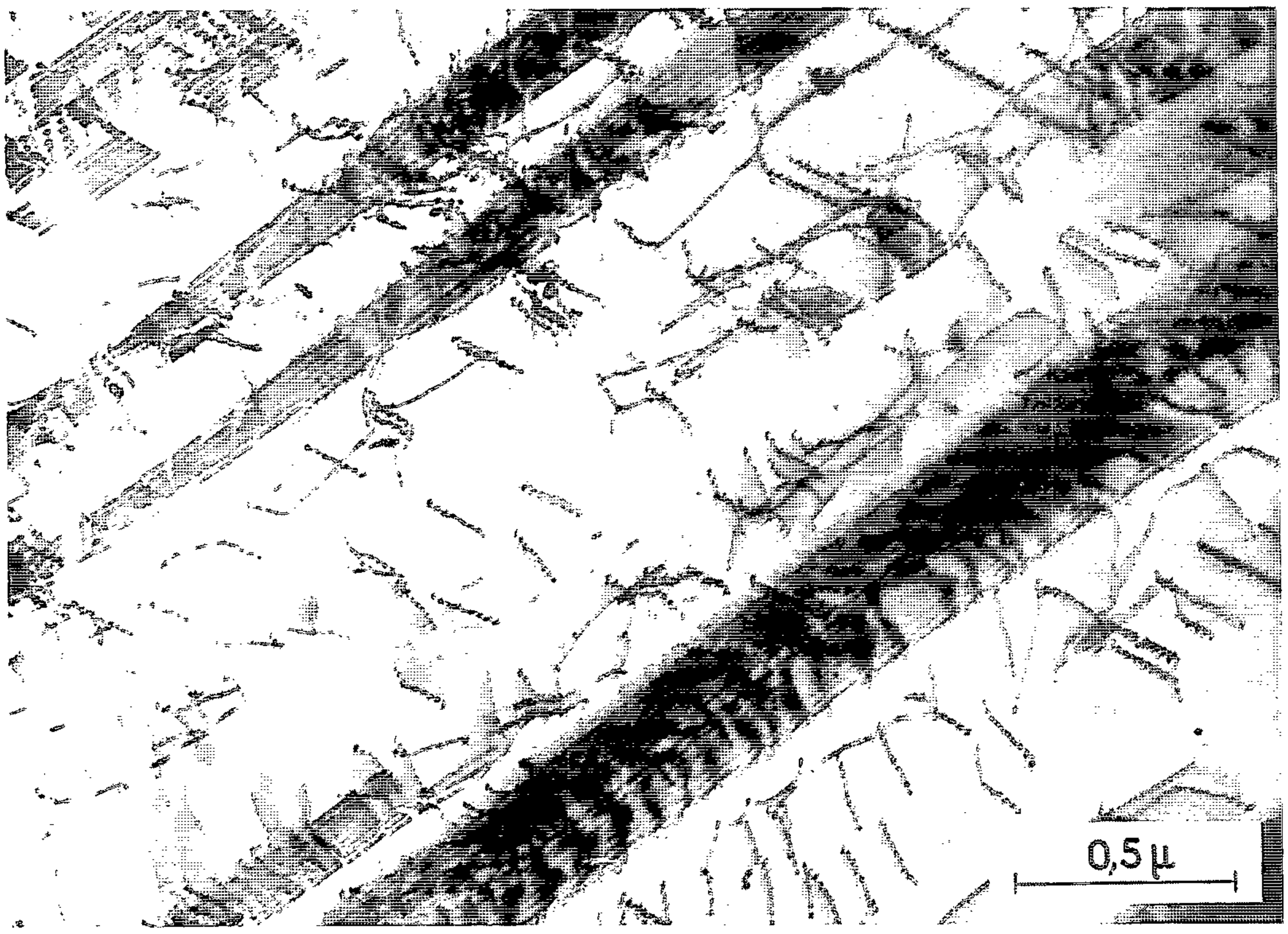



Fig. 6.

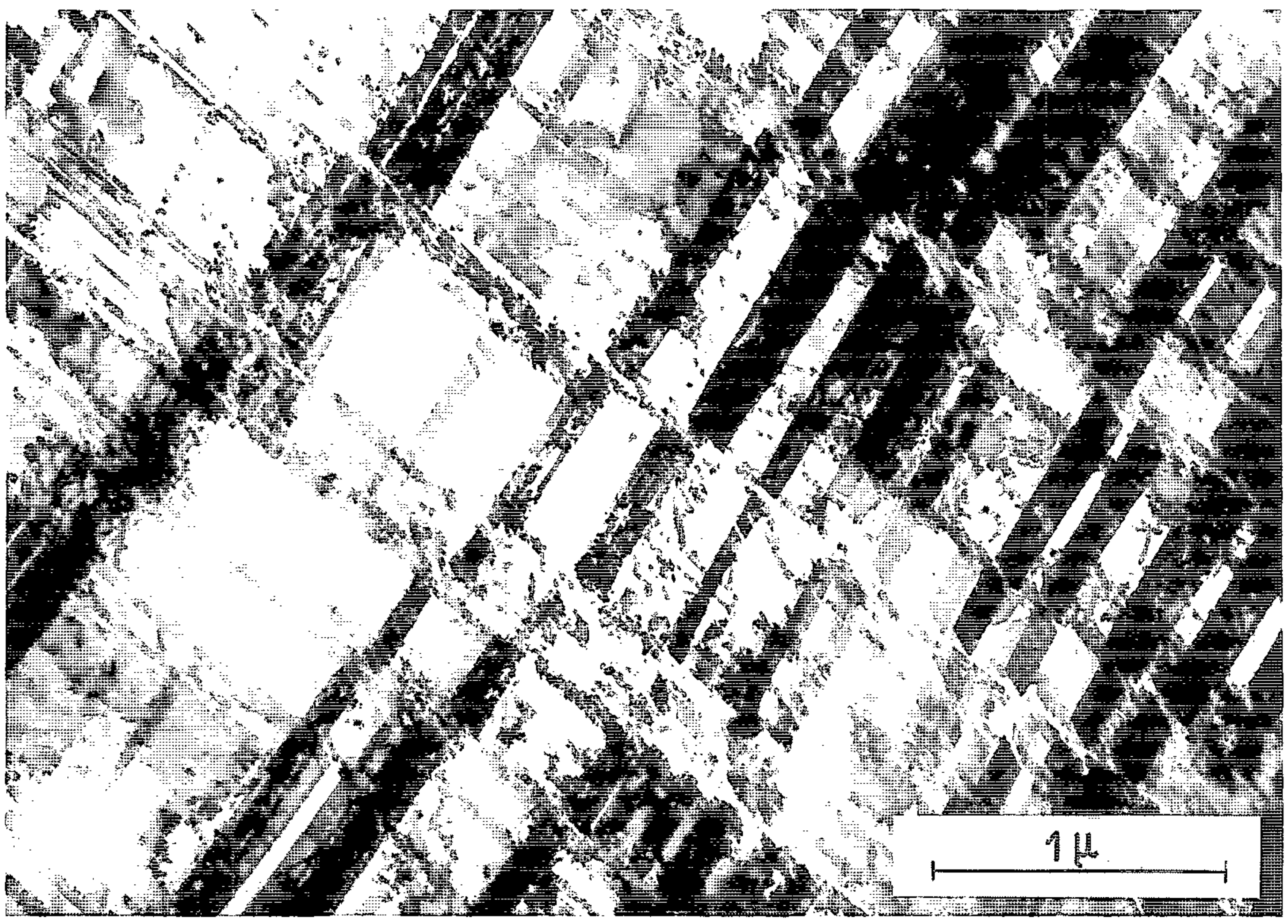



Fig. 7.

Les lois de fluage sont représentées sur les figures 1 à 3. On remarque que le fluage commence à la limite élastique de l'alliage et que la vitesse de fluage $[\partial\varepsilon_f/\partial(\log t)]$ est directement proportionnelle aux taux de traction.

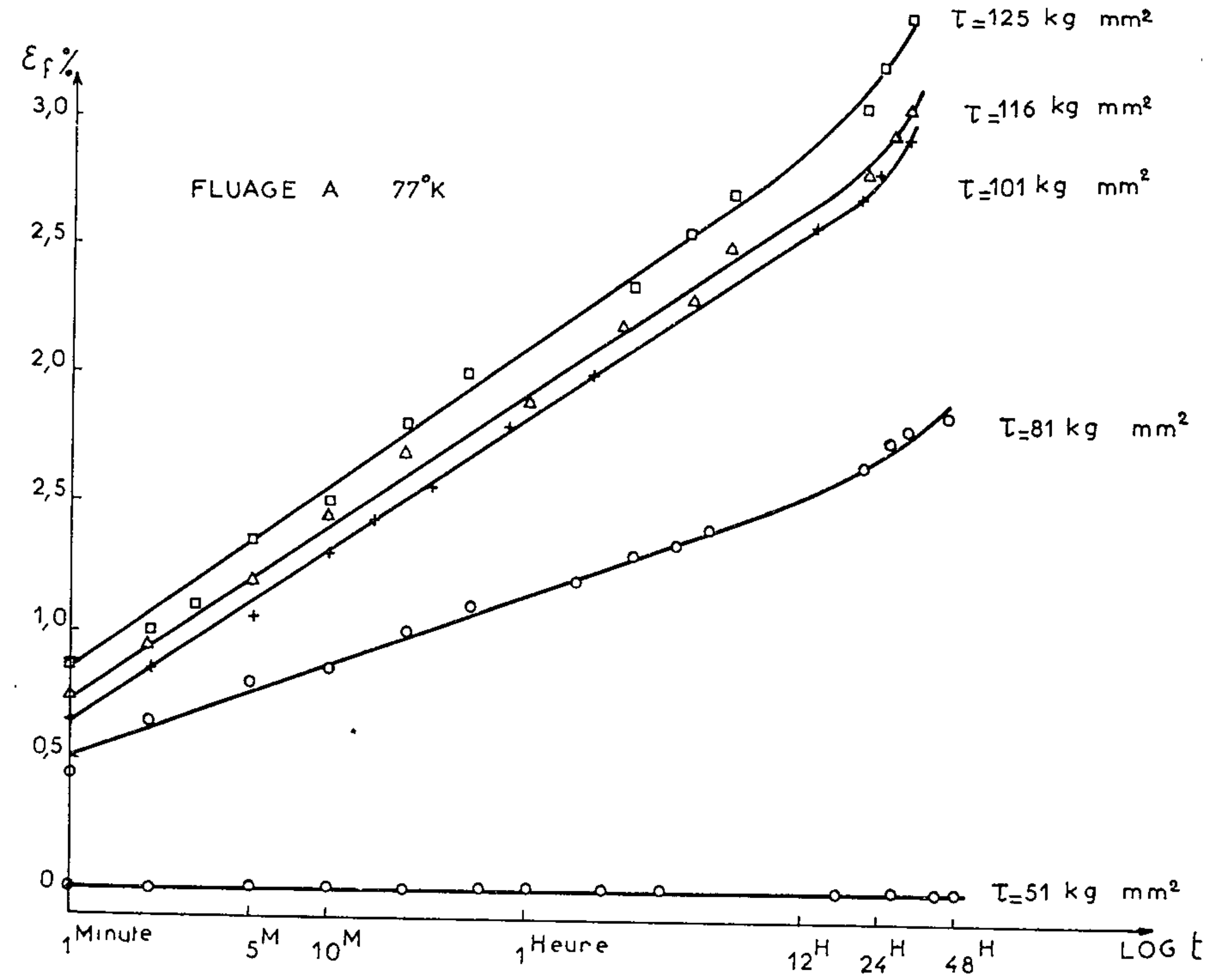



Fig. 2.

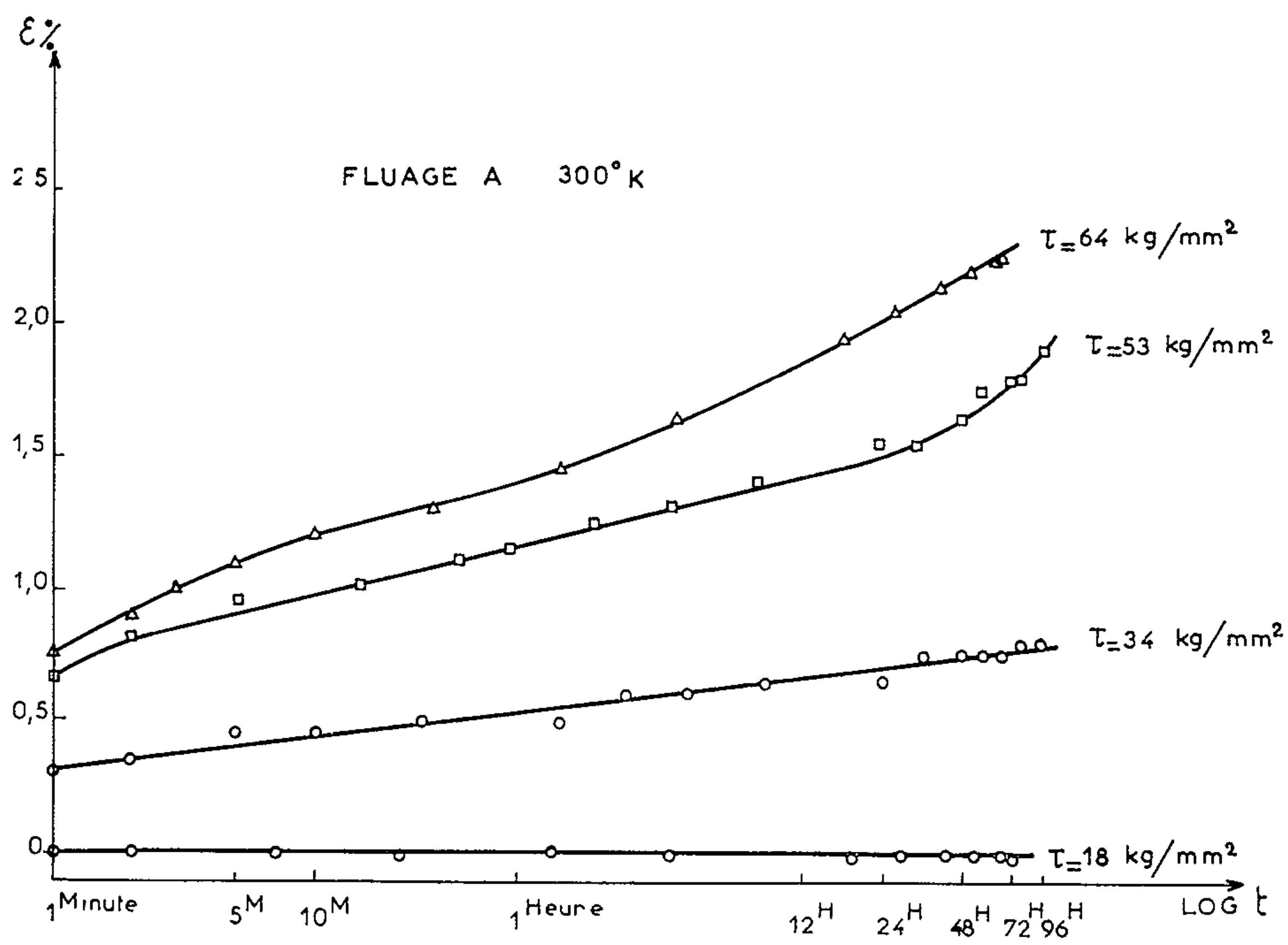



Fig. 3.

Le fluage démarre à une tension plus élevée pour l'acier 25-20 que dans le cas de l'acier 18-10, en même temps que la limite élastique du premier est plus élevée; ceci est probablement dû à la forte teneur en carbone. Mais on observe que pour une même contrainte, l'acier 25-20 a un fluage plus accentué que l'alliage 18-10. Ceci est raisonnable car dans le cas de l'acier 25-20 il n'y a pas de martensite présente pour bloquer les dislocations et ainsi réduire le fluage.

On remarque aussi qu'aux basses températures on peut appliquer une loi logarithmique au fluage pour des temps de moins de 15 h. Le fluage logarithmique est un phénomène observé pour divers matériaux aux basses températures; il est étroitement lié au mouvement des dislocations [(3), (4)].

Nous avons vérifié par une étude magnétique qu'effectivement aucune transformation en phase martensite ne se produisait, mais pour nous assurer de la stabilité de l'alliage, nous avons poussé l'étude dans un examen par transmission au microscope électronique. Les figures 4 à 7 montrent l'évolution de la structure en fonction du taux d'écrouissage. Pour des déformations à 77°K on voit croître le nombre de dislocations (*fig.* 6 : $\tau = 51$ kg/mm$^2$), apparaître des défauts d'empilement (*fig.* 6 : $\tau = 95$ kg/mm$^2$) dans la bande de glissement, enfin se former des zones plus sombres sur lesquelles nous reviendrons ci-dessous (*fig.* 7 : $\tau = 123$ kg/mm$^2$).

Une microdiffraction électronique a montré que l'acier vierge (*fig.* 4) avait une maille c. f. c. bien cristallisée avec $a = 3{,}59$ Å. Si l'on examine dans les mêmes conditions l'acier étiré à 123 kg/mm$^2$ qui présente d'ailleurs une grande densité de dislocations (de l'ordre de $10^{12}$/cm$^2$) (3) on décèle une phase tétragonale à faces centrées.

Une diffraction aux rayons X n'a pas révélé cette phase sans doute en raison de sa faible teneur. Il semble que l'existence de cette phase soit à rapprocher de l'existence de la phase ($\varepsilon$) étape intermédiaire dans l'évolution ($\gamma \rightarrow \alpha$) des aciers 18-10. Nous poursuivons actuellement cette étude.

En résumé les mesures que nous avons faites mettent en évidence que les anomalies de fluage qu'on trouve dans les aciers austénitiques n'apparaissent que lorsqu'on a affaire à une véritable transformation martensitique comme celle signalée ci-dessus.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) L. Weil, Mémoires scientifiques, *Rev. Métallurgie*, 61, n° 1, 1964, p. 63.

(2) D. Mugnier, *Thèse*, Grenoble (sous presse).

(3) A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford Clarendon Press, 1953.

(4) J. Friedel, *Les dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,*
B. P. n° 319, *Grenoble.*)

STÉRÉOCHIMIE. — *Analyse conformationnelle du cyclohexène.* Note (*) de MM. **Robert Bucourt** et **Daniel Hainaut**, présentée par M. Léon Velluz.

Il est établi par le calcul que le cyclohexène représente une structure souple. On décrit la géométrie de conformomères remarquables et estime leurs énergies relatives.

Dans le cadre de nos travaux relatifs à l'analyse conformationnelle ([1]), nous avons entrepris l'étude du cyclohexène en utilisant une calculatrice électronique ([2]). Le cycle comporte 18 grandeurs : les longueurs des 6 côtés, les 6 angles au sommet et les 6 angles dièdres formés par 3 côtés consécutifs.

Le cyclohexène présentant un dièdre nul, celui de la double liaison, c'est toujours à celui-ci que seront rapportées les positions des différents dièdres du cycle. Ainsi les dièdres $\Phi_2$ et $\Phi_4$ (*fig.* 1) sont situés en 1-2 du dièdre nul de la double liaison; on les nommera plus simplement les dièdres en 1-2 de la double liaison. Les dièdres $\Phi_1$ et $\Phi_5$ seront en 1-3 et $\Phi_6$ en 1-4 de la double liaison. Cette simplification revient à repérer la liaison centrale d'un dièdre, c'est-à-dire la charnière du dièdre, par rapport à la liaison centrale de l'autre qui est ici la double liaison.

Nous avons adopté pour les longueurs des liaisons les valeurs : $V_1 = V_3 = 1{,}505$ Å, $V_2 = 1{,}331$ Å et $V_4 = V_5 = V_6 = 1{,}533$ Å (*fig.* 1), déduites de mesures déjà effectuées sur les alcanes ([3]) et les alcènes [([4]) à ([6])]. Pour les valeurs normales des angles de valence, nous avons préféré aux valeurs théoriques de 120° et 109°,47 des carbones trigonaux et tétragonaux les valeurs de 124° et 112°,4 déduites des mesures réalisées sur le propène ([6]) et sur les *n*-alcanes ([3]). Nous avons ici calculé toutes les conformations possibles de la structure en faisant varier progressivement l'un des deux dièdres situés en 1-2 de la double liaison. Pour une suite de valeurs de $\Phi_2$, considéré comme paramètre principal, nous avons recherché la combinaison des valeurs des autres paramètres qui rend minimale l'énergie de déformation du cycle, sans aucune considération de symétrie.

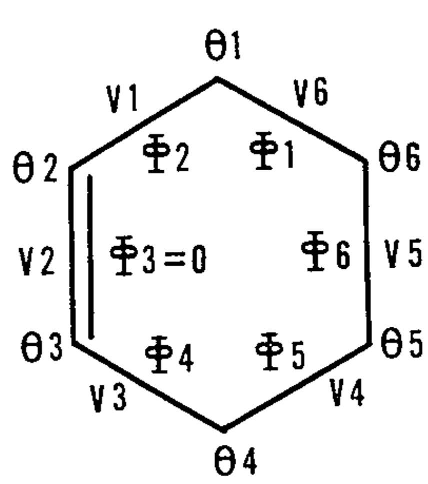



Fig. 1.

Nos résultats sont schématisés sur la figure 2 où sont représentés les conformomères remarquables du cyclohexène caractérisés par les valeurs algébriques de leurs angles dièdres [(7), (8)].

1° La conformation la plus stable du cyclohexène correspond à la demi-chaise I, pour laquelle l'énergie de tension de Bayer $E_B$ est de 0,15 kcal/mole et l'énergie de torsion de Pitzer $E_P$ de 1,42 kcal/mole. Ainsi se trouve établie une proposition suggérée à l'origine par Lister (9) et admise par la suite (10), selon laquelle la forme demi-chaise devait représenter, pour le cyclohexène, la conformation à énergie minimale. La forme remarquable la moins défavorisée à l'égard de la demi-chaise comporte un dièdre nul en 1-2 de la double liaison (II); son énergie n'est que de 1,2 kcal/mole supérieure à celle de la demi-chaise. Dans la littérature, ce type de conformation assez rarement envisagé, a été dénommé « sofa » (11).

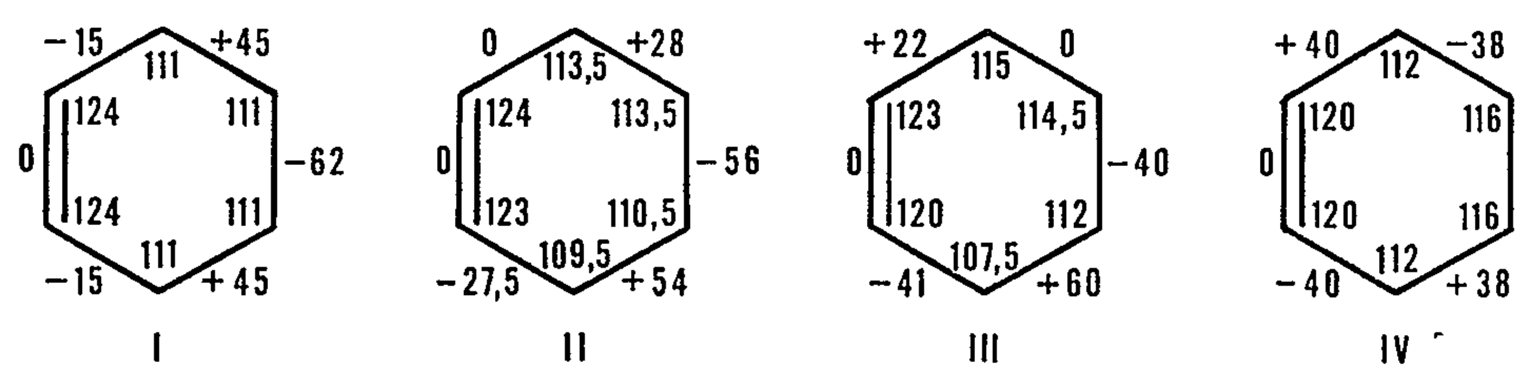



Fig. 2.

(I) $E_B = 0,15$, $E_P = 1,42$. *Demi-chaise* (forme monoplanaire).
(II) $E_B = 0,31$, $E_P = 2,48$. *Sofa* (forme 1.2-diplanaire).
(III) $E_B = 1,01$, $E_P = 5,64$ (forme 1.3-diplanaire).
(IV) $E_B = 1,05$, $E_P = 7,43$. *Bateau* (forme 1.4-diplanaire).

La forme la moins stable est IV, pour laquelle le dièdre en 1-4 de la double liaison est nul. Elle correspond à la conformation la plus souvent considérée dans la littérature, en dehors de la forme demi-chaise et désignée sous le nom de bateau ou demi-bateau. Avec un incrément de 7 kcal/mole par rapport à la demi-chaise, elle est cependant celle qui, de loin, est la moins probable.

Pour toutes les conformations, la variation de l'énergie d'interaction entre atomes d'hydrogène ne dépasse pas 0,1 kcal/mole.

2° En déformant le dièdre $\Phi_2$ pour passer successivement de la demi-chaise, I, aux formes II, III et IV, on constate que l'énergie de déformation croît régulièrement; sa variation est représentée par la courbe E de la figure 3, en prenant pour origine l'énergie de la demi-chaise. On a également représenté les variations des angles dièdres $\Phi_1$, $\Phi_4$, $\Phi_5$ et $\Phi_6$ en fonction de $\Phi_2$ par les courbes en trait pointillé. Elles décrivent tous les types possibles de conformations du cyclohexène pour une série énantiomorphe; on obtient l'autre en inversant ensemble tous les signes des dièdres, mais l'énergie reste évidemment la même.

Nous pensons qu'il serait utile de rendre plus rationnelle la nomenclature des conformations du cyclohexène : la nécessité de donner à la forme III un nom qui ne soit pas à nouveau une appellation de fantaisie nous y oblige. En adoptant le qualificatif « planaire » pour indiquer l'existence, dans le cycle, d'un plan remarquable déterminé par un dièdre nul (4 atomes de carbones consécutifs dans un plan), la conformation demi-chaise I serait la forme monoplanaire et les conformations qui possèdent deux dièdres nuls seraient les formes diplanaires. Ainsi, la conformation II serait la forme 1-2 diplanaire (deux dièdres nuls en 1-2 l'un de l'autre), le bateau IV la forme 1-4 diplanaire (deux dièdres nuls en 1-4) et la conformation III la forme 1-3 diplanaire (deux dièdres nuls en 1-3).

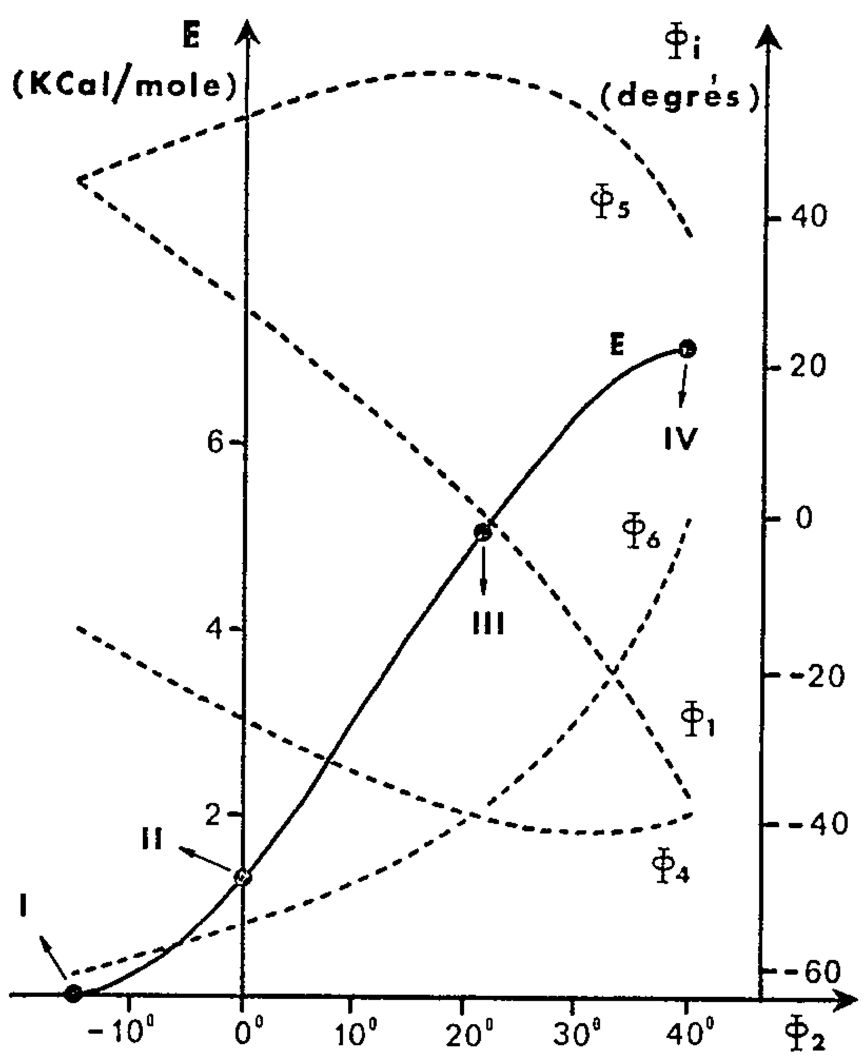



Fig. 3.

3° Enfin, nous avons recherché quelle était l'influence des valeurs choisies pour les angles de valence normaux sur les résultats des calculs. En admettant les valeurs théoriques de 109°,47 et 120° pour les carbones tétragonaux et trigonaux, le classement des différents types de formes et l'allure de la courbe $E = f(\Phi_2)$ ne sont pas modifiés, mais la différence d'énergie entre la forme monoplanaire et la forme 1-4 diplanaire est réduite de 7 à 5,9 kcal/mole. Si l'on prend les valeurs de 109°,47 et 124°, la différence s'élève alors à 8,1 kcal/mole; le classement des formes et l'allure de la courbe E ne sont pas non plus modifiés. Dans ce dernier cas, les valeurs des angles dièdres en 1-2, 1-3 et 1-4 de la double liaison, dans la forme monoplanaire, sont respectivement de 16, 49 et 67°, en accord avec celles que nous avions précédemment calculées ([1]). Le choix de 112°,4,

plus judicieux pour le carbone tétragonal, et qui conduit aux valeurs représentées par la forme I (*fig.* 2), entraîne un aplatissement relatif du cycle. Mais si l'on admet aussi la valeur de 112°,4 pour le cyclohexane, le calcul montre que la conformation chaise à énergie minimale est également aplatie par rapport à la forme chaise idéale; les angles dièdres vaudraient environ 55°,5 et les angles de valence 111°,1. Ce fait a été confirmé récemment par l'expérience : des mesures de diffraction électronique précisent que les angles de valence du cyclohexane sont de 111°,55 ([12]). A partir de cette dernière valeur, on calcule que les angles dièdres de la forme chaise sont de 54°,5. On retrouve ainsi pour le cyclohexène monoplanaire une ouverture de 7° pour le dièdre en 1-4 de la double liaison et une fermeture de 10° pour le dièdre en 1-3 de la double liaison, non plus par rapport à 60° ([1]), mais par rapport aux angles dièdres du cyclohexane.

Nous nous proposons d'examiner dans une publication ultérieure les conséquences, sur la géométrie des conformations du cyclohexane, de l'adoption de 112°,4 comme valeur normale des angles $\widehat{C—CH_2—C}$.

(*) Séance du 17 février 1964.

([1]) R. Bucourt, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1983 et 1963, p. 1262.
([2]) Ordinateur 7094 de l'Institut de Calcul scientifique de l'I. B. M., France.
([3]) R. A. Bonham, L. S. Bartell et D. A. Kohl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4765.
([4]) L. S. Bartell et R. A. Bonham, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 824.
([5]) L. H. Scharpen et V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1732.
([6]) D. R. Lide et D. Christensen, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1374.
([7]) W. Klyne et V. Prelog, *Experientia*, 16, 1960, p. 521.
([8]) R. Bucourt, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
([9]) M. W. Lister, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 143.
([10]) C. W. Beckett, N. K. Freeman et K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4227.
([11]) E. M. Philbin et T. S. Wheeler, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 167.
([12]) M. Davis et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1181.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'un composé défini* $Cr_2Sn_3$ *à partir d'un amalgame de chrome et d'étain.* Note (*) de MM. **Laszlo Hollan**, **Pierre Lecocq** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Contrairement aux diagrammes fer-étain, cobalt-étain et nickel-étain, le diagramme chrome-étain ne présente aucune phase intermétallique. Tous les essais entrepris par les techniques ordinaires de préparation, fusion ou diffusion dans l'état solide, aboutissent, en effet, à la conclusion qu'aucune phase intermétallique ne peut être obtenue [(1), (2), (3)]. La différence entre les points de fusion des constituants ne peut être invoquée comme cause d'insuccès, puisque les points de fusion du fer, du cobalt, du nickel et du chrome sont assez peu éloignés. Il semble que les phases intermétalliques, si elles existent, soient instables à haute température, ce qui entraîne inévitablement l'impossibilité de leur synthèse par les méthodes courantes.

Nous avons réalisé une dispersion de chrome dans le mercure par dépôt électrolytique sur cathode de mercure. Nous avons mis au point cette préparation car les données de la littérature sont fort imprécises [(4), (5), (6)]. Une solution sulfurique de sulfate de chrome est électrolysée sous une densité courante de 0,5 à 1 A/cm$^2$ : un diapharagme isole les zones cathodique et anodique. Dans cet « amalgame », l'étain en grenaille se disperse rapidement par une légère élévation de température. Le mercure est ensuite éliminé par distillation sous vide vers 400°C. Ce traitement appliqué à la dispersion de chrome dans le mercure forme d'ailleurs du chrome pulvérulent très réactif.

La composition des échantillons chrome-étain est déterminée analytiquement. L'exploration de bout en bout du diagramme chrome-étain montre :

*a.* que entre 10 et 59 % at. d'étain, les raies d'une nouvelle phase se superposent à celles du chrome;

*b.* que de 61 à 90 % at. d'étain, les raies de l'étain sont superposées à celles de cette nouvelle phase.

Une phase inter-métallique $Cr_2Sn_3$ montrant des écarts de composition stœchiométrique de l'ordre de 1 % est ainsi mise en évidence. Le composé $Cr_2Sn_3$ a l'aspect métallique; il est dur et cassant. Il n'est pas ferromagnétique au moins jusqu'à la température de l'azote liquide. Il se décompose par chauffage sous vide à $438 \pm 5$°C. Cette destruction est irréversible. Le système cristallin de $Cr_2Sn_3$ est très complexe et l'analyse cristallographique n'est pas achevée.

Cette méthode semble pouvoir être généralisée à d'autres préparations. C'est ainsi que nous avons déjà pu mettre en évidence une phase de formule probable $Mo_2Sn_3$ et de structure cristalline apparemment identique à celle de $Cr_2Sn_3$.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) *Nial Dissertat. Univ. Stockholm*, 1945; *Svensk. Kem. Tidskr.*, 59, 1947, p. 165.

(2) WLODEK et WULFF, *U. S. Govern. Res. Rep.*, 31, 1959, p. 451; *Trans. Amer. Inst. Met. Engin*, 218, 1960, p. 716.

(3) STEVENSON et WULFF, *Trans. Am. Inst. Met. Engin.*, 221, 1961, p. 271.

(4) MOISSAN, *Comptes rendus*, 88, 1879, p. 180.

(5) TERRIC, *Comptes rendus*, 121, 1895, p. 822.

(6) MÜLLER, *Z. phys. Chem.*, 176, 1936, p. 273.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et thermolyse du formiate d'argent diammine.* Note (*) de MM. **Maurice A. Bernard** et **Bernard Nocher**, présentée par M. Georges Champetier.

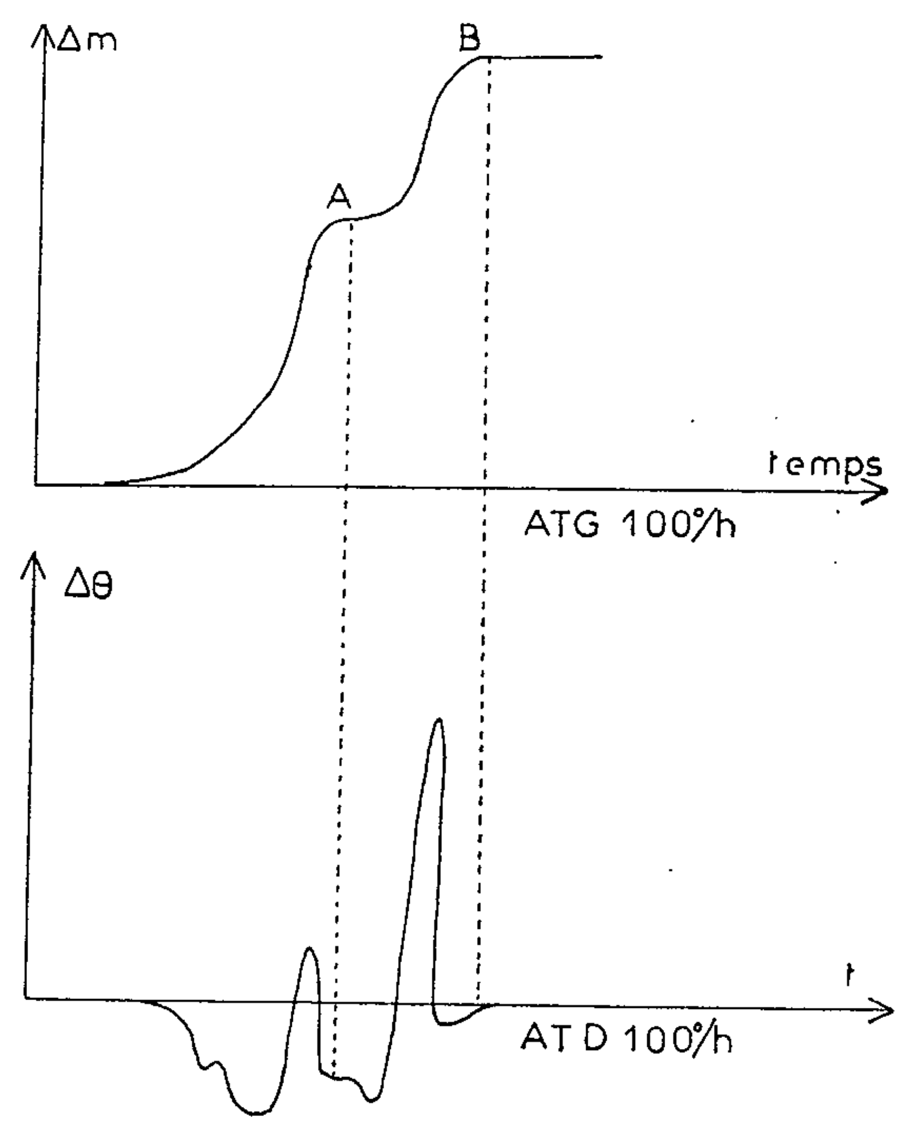
Le formiate d'argent I diammine préparé par double échange dans l'ammoniac liquide se transforme entre 30 et 85°C en argent et formiate d'ammonium; ce dernier disparaît à des températures supérieures après transformation en formiamide.

Nous avons préparé, par double échange dans l'ammoniac liquide entre le formiate d'ammonium et des nitrates métalliques, un certain nombre de formiates métalliques amminés avec des rendements pratiquement quantitatifs, la réaction générale étant

$$n\text{-}NH_3 + HCOONH_4 + MNO_3 \rightarrow HCOOM(NH_3)_n + NH_4NO_3.$$

Nous exposons dans cette Note quelques propriétés du formiate d'argent I diammine ainsi préparé.

C'est un sel blanc, peu stable à la température ambiante et en particulier rapidement décomposé par la lumière avec formation d'argent. L'étude de sa stabilité thermique a été faite par analyse thermogravimétrique et analyse thermodifférentielle couplées, spectres de rayons X et spectres infrarouges. Le formiate d'argent diammine se décompose en deux temps successifs. Entre 30 et 85°C (en régime de chauffe linéaire) il y a formation



de formiate d'ammonium et d'argent métallique suivant la réaction globale

$$2\,HCOOAg(NH_3)_2 \rightarrow HCOONH_4 + 3\,NH_3\nearrow + CO_2\nearrow + 2\,Ag.$$

Cette réaction peut s'interpréter comme une oxydoréduction interne :

$$HCOO^- + NH_3 \rightarrow CO_2 + NH_4^+ + 2\,e^-,$$
$$2\,Ag^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,Ag.$$

Au palier correspondant de la courbe d'analyse thermogravimétrique, (point A), on peut isoler le formiate d'ammonium et l'argent caractérisés, entre autres, par leur spectre de rayons X. Au-dessus de 90°C le formiate d'ammonium disparaît après transformation intermédiaire probable en formiamide. On obtient finalement (point B) un résidu d'argent. On ne met pas en évidence durant la décomposition de formiate d'argent HCOOAg très instable.

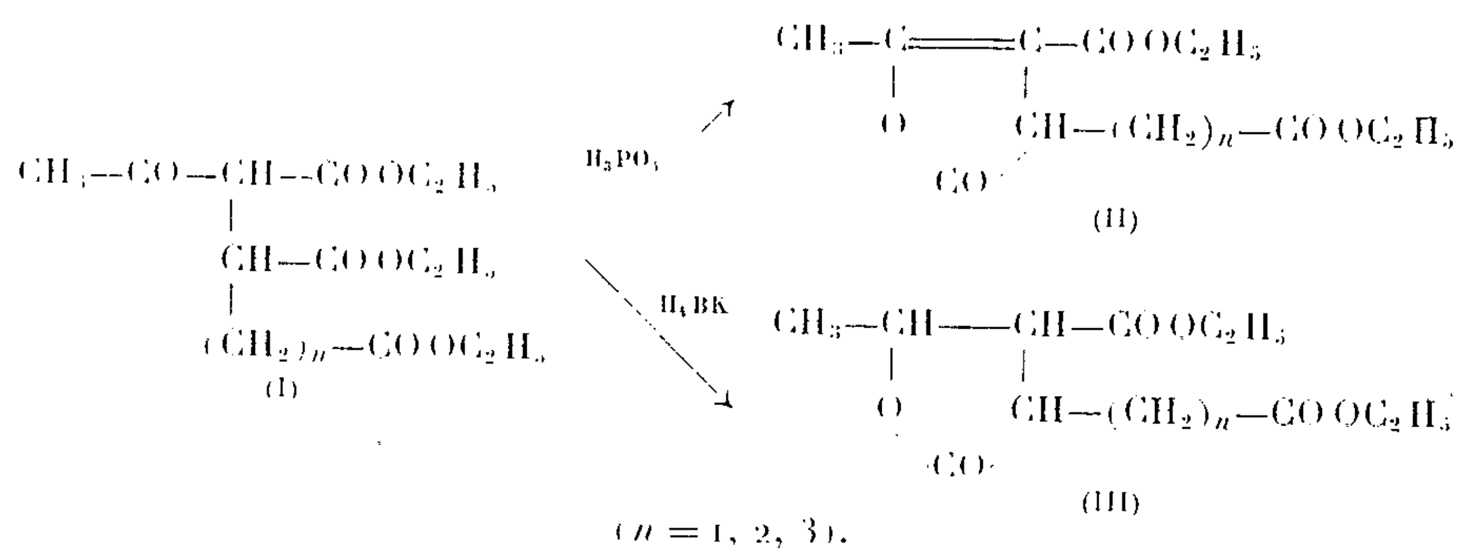
(*) Séance du 9 mars 1964.

*(Laboratoire de Chimie minérale II de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de lactones saturées ou insaturées à fonctions esters.* Note (*) de MM. **René Gélin** et **Michel Chignac**, présentée par M. Marcel Delépine.

De nombreuses lactones saturées ou insaturées à fonctions esters ont été synthétisées à partir de di- ou triesters γ-cétoniques. De nombreux intermédiaires de ces synthèses sont des composés nouveaux.

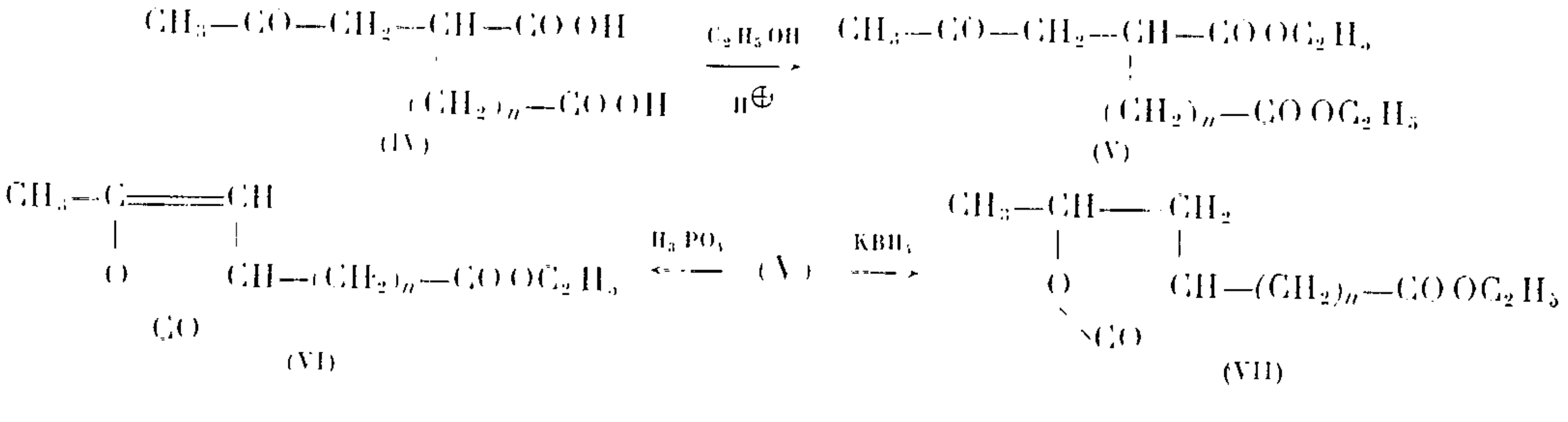
Par condensation des α-bromodiesters (bromosuccinate d'éthyle, bromoglutarate d'éthyle et bromadipate d'éthyle) sur l'acétylacétate d'éthyle sodé, nous avons obtenu des acétyltriesters (I) [(1), (2), (4), (6)] que nous avons cyclisés en lactones éthyléniques (II) sous l'influence de l'acide phosphorique et en lactones saturées (III), sous l'influence réductrice de l'hydroborure de potassium (3).



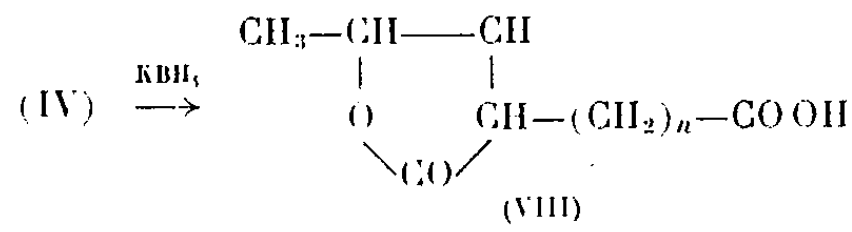
Au cours de l'action de $KBH_4$, si le milieu réactionnel est constitué d'eau et d'alcool méthylique, il y a méthanolyse d'une des fonctions esters. La réaction peut également s'effectuer dans l'alcool éthylique, mais avec une diminution importante du rendement.

Après décarboxylation de l'acétyltriester (I) par le carbonate de sodium nous obtenons des acétonyldiacides (IV) qui ont été réestérifiés en acétonyldiesters (V).

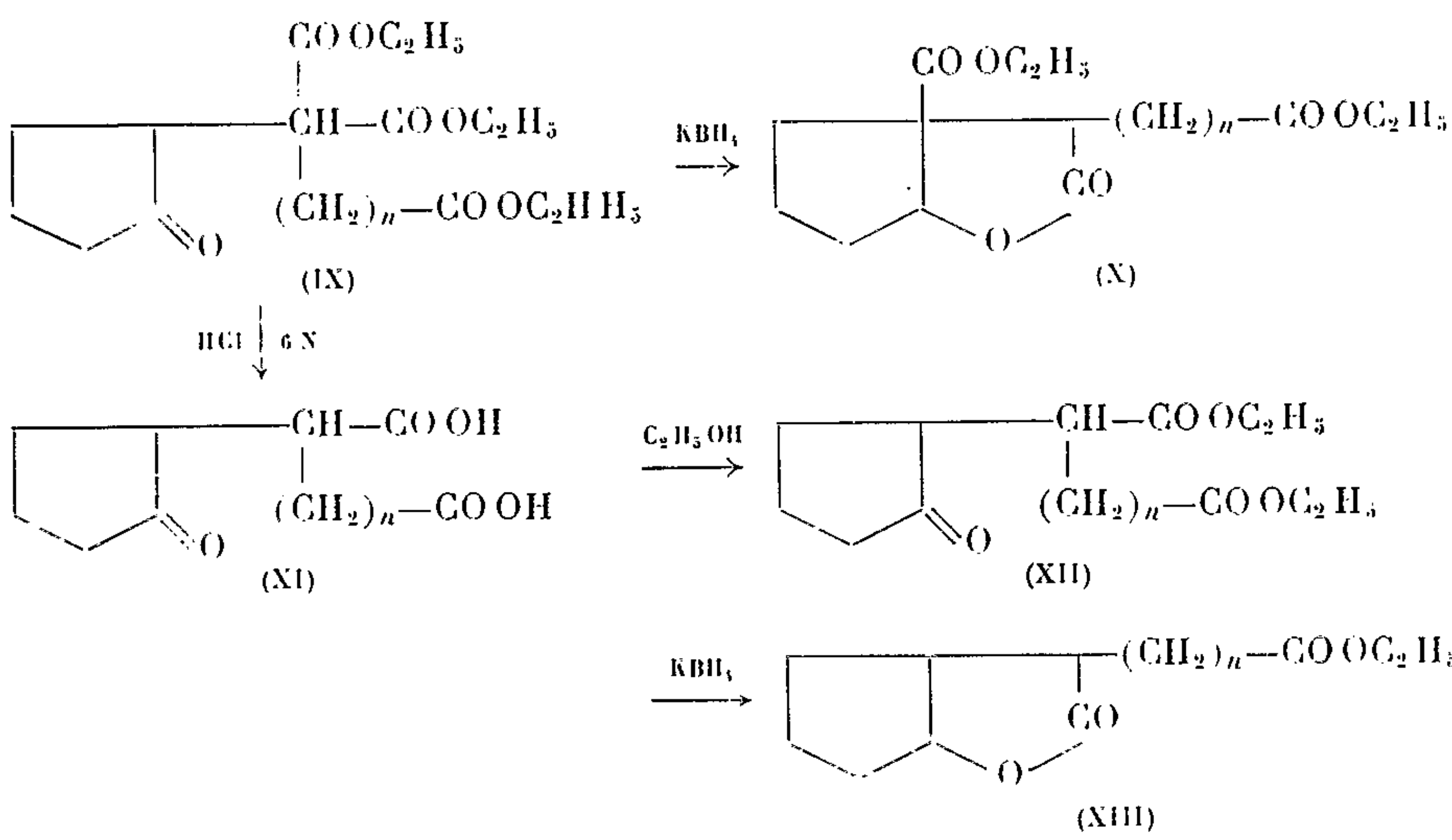
Ces diesters (V) sont également cyclisés en lactones saturées (VI) ou insaturées (VII), comme ci-dessus :



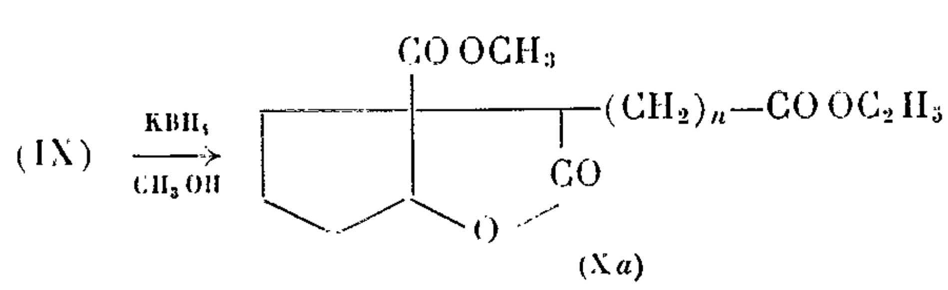
Les diacides (IV) ($n = 1, 3$) traités par $KBH_4$ donnent des acides lactoniques saturés :



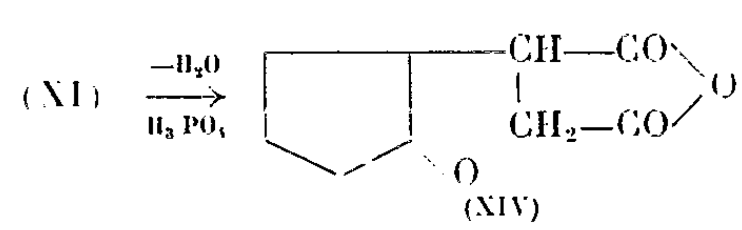
Le cyclopentanonecarboxylate d'éthyle condensé d'une manière analogue fournit des triesters cétoniques (IX) ([5]) que nous avons cyclisés en lactones saturées par $KBH_4$ avant et après décarboxylation :



Dans la cyclisation de (IX) en (X) par $KBH_4$ dans l'alcool méthylique, nous avons observé une méthanolyse d'une fonction ester :

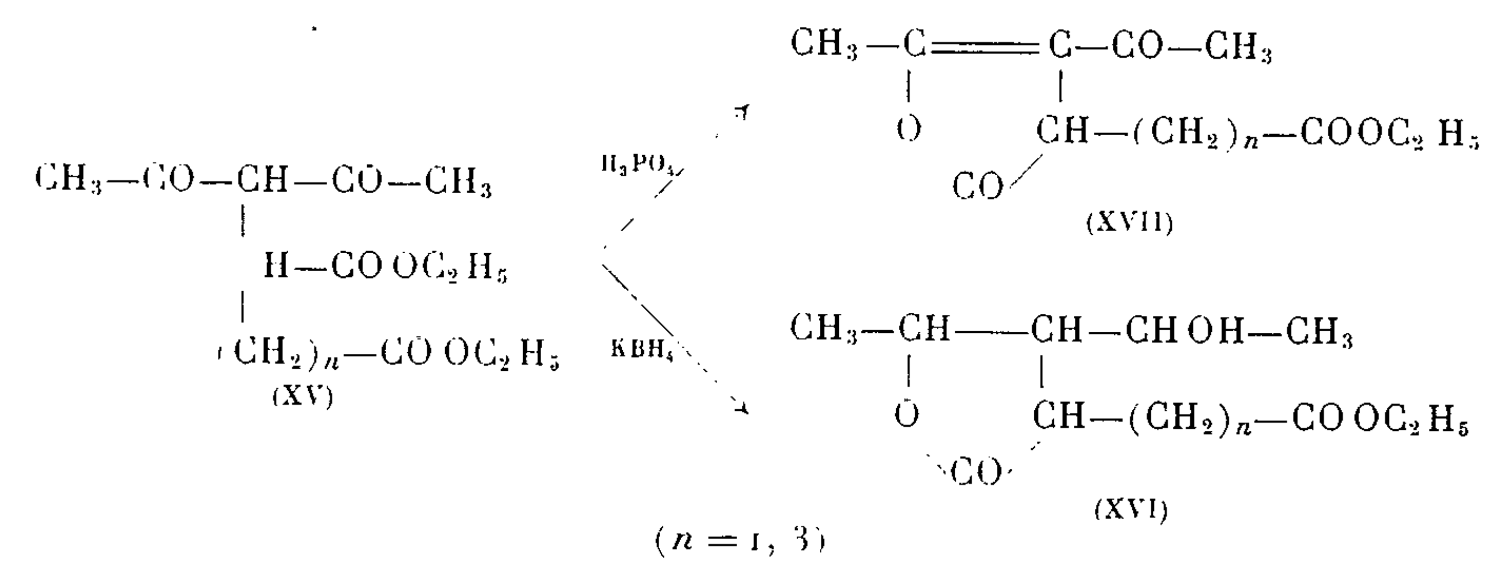


Le diacide (XI) avec $n = 1$, traité par l'acide phosphorique conduit à un anhydride (XIV) :



La pentanedione-2.4 a également été condensée sur les trois α-bromodiesters avec formation de diesters renfermant deux fonctions cétones (XV)

qui ont été cyclisés en lactones saturées (XVI) et insaturées (XVII) :



Cyclisation en lactones insaturées. — On distille lentement sous pression réduite, un mélange de 0,10 mole de l'ester cétonique et 4 ml d'acide phosphorique à 85 %. Les rendements sont de 60 à 80 %.

α-(*méthyl*-5 *carbéthoxy*-4 *céto*-2 *dihydro*-2.3 *furannyl*-3) *acétate d'éthyle* : $C_{12}H_{16}O_6$ (II, $n = 1$). $É_1$ 143°; $n_D^{25}$ 1,4645; $d_4^{25}$ 1,1556.

α-(*méthyl*-5 *carbéthoxy*-4 *céto*-2 *dihydro*-2.3 *furannyl*-3) *propionate d'éthyle* : $C_{13}H_{18}O_6$ (II, $n = 2$). $É_{0,9}$ 149°; $n_D^{25}$ 1,4662; $d_4^{25}$ 1,1452.

α-(*méthyl*-5 *carbéthoxy*-4 *céto*-2 *dihydro*-2.3 *furannyl*-3) *butyrate d'éthyle* : $C_{14}H_{20}O_6$ (II, $n = 3$). $É_{0,3}$ 150°; $n_D^{25}$ 1,4674; $d_4^{25}$ 1,1197.

α-(*méthyl*-5 *céto*-2 *dihydro*-2.3 *furannyl*-3) *acétate d'éthyle* : $C_9H_{12}O_4$ (VI, $n = 1$). $É_{0,5}$ 123°; $n_D^{25}$ 1,4555; $d_4^{25}$ 1,1146.

α-(*méthyl*-5 *céto*-2 *dihydro*-2.3 *furannyl*-3) *propionate d'éthyle* : $C_{10}H_{14}O_4$ (VI, $n = 2$). $É_1$ 141°; $n_D^{25}$ 1,4535; $d_4^{25}$ 1,080.

α-(*méthyl*-5 *céto*-2 *dihydro*-2.3 *furannyl*-3) *butyrate d'éthyle* : $C_{11}H_{16}O_4$ (VI, $n = 3$). $É_{0,6}$ 146°; $n_D^{25}$ 1,4643; $d_4^{25}$ 1,079.

α-(*méthyl*-5 *acétyl*-4 *céto*-2 *dihydro*-2.3 *furannyl*-3) *acétate d'éthyle* : $C_{11}H_{14}O_5$ (XVII, $n = 1$). $É_{1,2}$ 144°; $n_D^{25}$ 1,4795; $d_4^{25}$ 1,163.

α-(*méthyl*-5 *acétyl*-4 *céto*-2 *dihydro*-2.3 *furannyl*-3) *butyrate d'éthyle* : $C_{13}H_{18}O_5$ (XVII, $n = 3$). $É_{0,2}$ 125°; $n_D^{25}$ 1,462; $d_4^{25}$ 1,113.

Cyclisation en lactones saturées. — On dissout 0,1 mole de l'ester cétonique dans 100 ml de méthanol; on ajoute 4 fois la quantité théorique d'hydroborure. Une vive réaction porte le mélange à l'ébullition. Après 12 h de repos, on chasse l'alcool et l'on hydrolyse par de l'acide sulfurique à 30 %, on extrait à l'éther et l'on distille.

Les acides cétoniques sont réduits par $KBH_4$ en solution aqueuse après neutralisation par de la soude N.

Les rendements sont de 80 % environ. Dans l'éthanol, ils ne sont que de 30 à 50 %.

α-(*méthyl*-5 *carbométhoxy*-4 *céto*-2 *tétrahydrofurannyl*-3) *acétate d'éthyle* : $C_{11}H_{16}O_6$ (III, $n = 1$) dans $CH_3OH$. $É_{0,2}$ 142°; $n_D^{25}$ 1,4592; $d_4^{25}$ 1,212.

*α-(méthyl-5 carbéthoxy-4 céto-2 tétrahydrofurannyl-3) acétate d'éthyle* : $C_{12}H_{18}O_6$ (III *a*, $n = 1$) dans $C_2H_5OH$. $É_{0,1}$ 142°; $n_D^{25}$ 1,456; $d_4^{25}$ 1,155. Littérature ([2]), $É_{13}$ 198°.

*Acide α-(méthyl-5 céto-2 tétrahydrofurannyl-3) acétique*, F 97°; $C_7H_{10}O_4$ (VIII, $n = 1$), F 97°.

*α-(méthyl-5 céto-2 tétrahydrofurannyl-3) acétate d'éthyle* : $C_9H_{14}O_4$ (VII, $n = 1$). $É_{0,5}$ 115°; $n_D^{25}$ 1,447; $d_4^{25}$ 1,1049.

*α-(méthyl-5 (hydroxy-2 éthyl)-4 céto-2 tétrahydrofurannyl-3) acétate d'éthyle* : $C_{16}H_{18}O_5$ (XVI, $n = 1$). $É_{0,8}$ 175°; $n_D^{25}$ 1,4708; $d_4^{25}$ 1,1679.

*α-(carbométhoxy-5 oxa-2 bicyclo [3.3.0] octanone-3 yl-4) acétate d'éthyle* : $C_{13}H_{18}O_6$ (X *a*, $n = 1$). $É_{0,7}$ 169°; $n_D^{25}$ 1,4718; $d_4^{25}$ 1,191.

*α-(oxa-2 bicyclo [3.3.0] octanone-3 yl-4) acétate d'éthyle* : $C_{11}H_{16}O_4$ (XIII, $n = 1$). $É_{0,1}$ 135°; $n_D^{25}$ 1,4702; $d_4^{25}$ 1,135.

(*) Séance du 9 mars 1964.


(1) W. Eymery, *Ber.*, 23, 1890, p. 3757.

(2) F. Fichter et H. Probst, *Ann. Chem.*, 372, 1910, p. 73.

(3) B. Mehta et W. E. Mc Even, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 240.

(4) H. R. Ing et W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 1821.

(5) W. Treibs et R. Mayer, *Ber.*, 85, 1952, p. 615.

(6) T. M. Patrick, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1009.

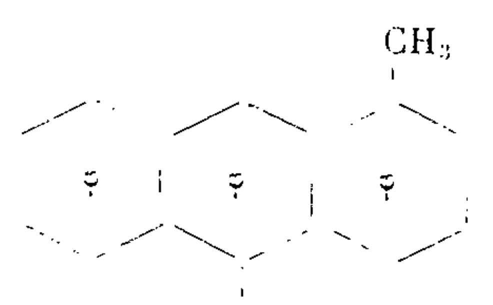


(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

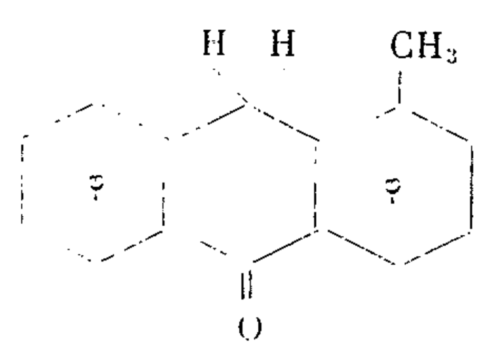
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et structure de dérivés du méthyl-*1 *anthracène* Note (*) de M. **Henri Bouas-Laurent** et Mme **Françoise Moulines**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nouveaux dérivés 10-substitués du méthyl-1 anthracène. Établissement de la structure par voie chimique.

Dans le cadre d'une étude de l'influence des substituants sur la photopolymérisation de composés anthracéniques, des dérivés disubstitués, qui, à notre connaissance, n'avaient pas été décrits jusqu'à ce jour, ont été obtenus à partir du méthyl-1 anthracène (I); ce sont les méthyl-1 bromo-10 (II), diméthyl-1.10 (III), méthyl-1 iodo-10 (IV) et méthyl-1 cyano-10 (V) anthracènes.



X = H (I)
Br (II) Li (IIa)
$CH_3$ (III)
I (IV)
CN (V)



(VI)

Le méthyl-1 anthracène (I) est préparé par réduction de la méthyl-1 anthraquinone suivant la technique de J. Braun et O. Bayer [1] légèrement modifiée : les proportions de zinc et d'ammoniaque utilisées sont supérieures à celles indiquées par les auteurs (4 fois plus de zinc et 1,5 fois plus d'ammoniaque). (I), après distillation et cristallisation dans le méthanol, fond à 85° (Rdt 70 %).

1. Le méthyl-1 bromo-10 anthracène (II) est obtenu, selon B. M. Mikhailov et M. Sh. Promislov [2], par action de $PBr_5$ sur (I) en solution benzénique; l'addition de $PBr_5$ s'effectue à température ordinaire, rapidement, et l'on chauffe ensuite quelques minutes à 40° afin d'achever la décomposition du dérivé d'addition ainsi formé. (II) est cristallisé dans l'alcool; c'est un produit jaune fondant à 75° (Rdt 70 %).

2. La structure de (II) a été établie de la façon suivante :

— d'une part, (II) est transformé en (III) par l'intermédiaire de (II*a*);

— d'autre part (III) est préparé par condensation d'iodure de méthylmagnésium sur (VI), ce qui ne laisse aucun doute sur la position respective des substituants.

*a*. Au lithien (II *a*), obtenu par addition de (II) à une solution éthérée de butyllithium, en proportions stœchiométriques (0,01 mole), on ajoute de l'iodure de méthyle en excès (0,03 moles) en solution dans l'éther et l'on chauffe une demi-heure au reflux du solvant. Le produit ainsi isolé est distillé sous 5 mm (huile jaune, É 162°), puis cristallisé dans le méthanol. Le diméthyl-1.10 anthracène F 89° est jaune clair.

Analyse : $C_{16}H_{14}$, calculé %, C 93,20; H 6,80; trouvé %, C 92,70; H 7,15.

*b*. Par ailleurs, en vue de synthétiser (III) par l'intermédiaire de la méthyl-1 anthrone-10 (VI), nous avons préparé celle-ci par la méthode préconisée par L. F. Fieser et H. Heymann [3]. Une modification est apportée dans la cyclisation de l'acide (orthométhylbenzyl)-2 benzoïque en (VI) : on remplace l'acide fluorhydrique liquide par l'acide sulfurique concentré (Rdt 70 %).

La condensation de la solution benzénique de (VI) avec une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium (proportions équimoléculaires des deux constituants : 0,015 moles), est effectuée en 5 h au reflux des solvants. Après hydrolyse par HCl dilué, l'huile obtenue est chromatographiée en solution dans un mélange pentane-tétrachlorure de carbone (1 : 1), sur une alumine neutre du type Brockmann. L'élution avec un mélange plus riche en tétrachlorure (pentane-tétrachlorure 1 : 3) permet de séparer (III) légèrement impur, F 84° (Rdt 34 %). Après cristallisation dans le méthanol le produit obtenu se présente sous la forme de cristaux jaune clair fondant à 87° (Rdt 30 %).

Les deux échantillons de (III), préparés suivant les deux voies décrites ci-dessus, présentent des spectres infrarouges identiques; le point de fusion du mélange n'est pas abaissé. (II) possède donc la structure -1.10.

3. Le méthyl-1 iodo-10 anthracène (IV) est préparé avec un très faible rendement suivant la technique de W. E. Bachmann et M. C. Kloetzel [4], par addition à température ordinaire d'une solution éthérée d'iode au magnésien de (II) en suspension dans l'éther. L'huile obtenue après les opérations classiques d'extraction subit trois chromatographies successives sur alumine afin de séparer les différents constituants du mélange. (IV), après cristallisation dans le méthanol, est jaune clair et fond à 82°.

Analyse : $C_{11}H_5I$, calculé %, C 56,60; H 3,46; I 39,94; trouvé %, C 56,69; H 3,45; I 39,78.

En vue de l'obtention de (IV), nous avons été amenés à faire le magnésien de (II) selon les indications données par R. Calas et R. Lalande [5] : le dérivé halogéné (II) en solution éthérée (0,02 mole) est agité pendant 4 h à 40° en présence d'un excès de magnésium (0,08 atome-g) dans un microbroyeur; le rendement après hydrolyse est de 50 % en (I).

4. Enfin la cyanuration de (II) par CuCN, en présence de pyridine, à 240° pendant 4 h a permis d'isoler (V). (V), jaune vif, fond à 133° après plusieurs cristallisations dans un mélange pentane-éther (Rdt 20 %).

Analyse : $C_{16}H_{11}N$, calculé %, C 88,48; H 5,07; N 6,45; trouvé %, C 87,91; H 5,31; N 6,59.

(*) Séance du 16 mars 1964.


(1) J. Braun et O. Bayer, *Ber. d. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 916.

(2) B. M. Mikhailov et M. Sh. Promislov, *Zh. obshch. Khim. S. S. S. R.*, 20, 1950, p. 338-345.

(3) L. F. Fieser et H. Heymann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 380.

(4) W. E. Bachmann et M. C. Kloetzel, *J. Org. Chem.*, 3, 1938, p. 55-61.

(5) R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 317.

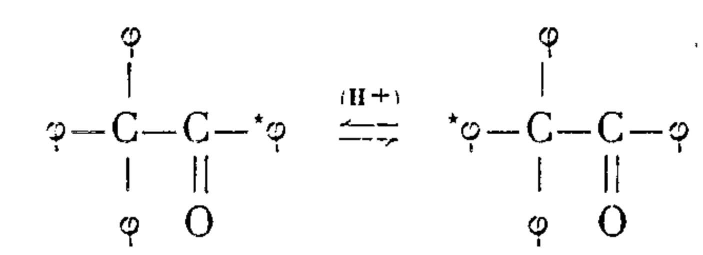


(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.*)

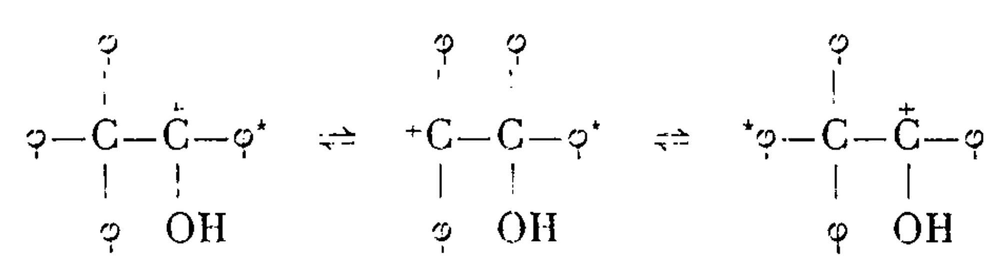
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la phényl-$^{14}$C-benzyl-cétone et essai de réarrangement en milieu acide* (1). Note (*) de MM. **Michel Blanchard** et **Arthur Fry**, présentée par M. Paul Pascal.

La synthèse de la phényl-$^{14}$C-benzyl-cétone a été mise au point pour étudier son comportement en milieu acide. Sa stabilité montre que dans la série des aryl-cétones, les réarrangements faisant intervenir des ions carboniums primaires sont aussi difficiles qu'en série aliphatique.

Dans une série d'études du réarrangement des cétones en milieu acide, il a été montré qu'un échange peut avoir lieu entre le radical lié directement au groupement carbonyle et le radical lié au carbone en $\alpha$ de l'autre côté de ce groupement (2). Par exemple, dans le cas de la benzopinacolone, Shulman et Fry, ont mis en évidence la transposition suivante (3) :

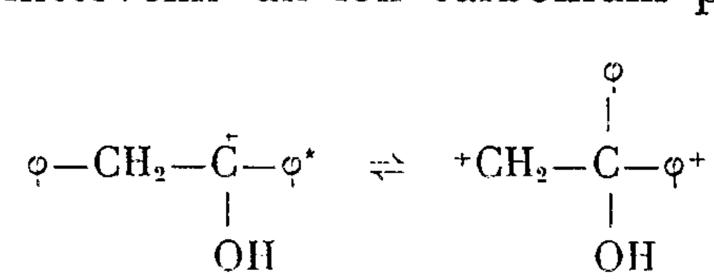


La plupart de ces résultats peuvent être interprétés par des réarrangements d'ions carbonium; ainsi



En série aliphatique, et dans le cas où des ions carbonium primaires seraient les intermédiaires du mécanisme ci-dessus (isomérisation de la diéthyl-cétone en méthyl-propyl-cétone) (4), cette transposition est très faible, et s'explique peut-être par un mécanisme différent (5).

Il nous a semblé intéressant de voir si un échange analogue à celui mentionné ci-dessus, était observable dans le cas de la phényl-benzyl-cétone, car il ferait intervenir un ion carbonium primaire.



C'est dans ce but que nous avons préparé la phényl-$^{14}$C-benzyl-cétone, et que nous l'avons traitée par catalyseur acide dans les conditions qui provoquaient la transposition de la benzopinacolone. Toutes les déterminations de radioactivités ont été faites par combustion sèche, et l'activité

du $CO_2$ obtenu a été mesurée par la méthode utilisant une chambre d'ionisation associée à un électromètre à condensateur vibrant [2].

1. *Synthèse.* — Elle s'inspire de la méthode générale de Cason [6] :

$$^{*}\varphi\text{—Br} \xrightarrow{\text{Mg}} {}^{*}\varphi\text{—MgBr} \xrightarrow{\text{CdCl}_2} {}^{*}\varphi_2\text{Cd} \xrightarrow{\varphi\text{—CH}_2\text{—COCl}} \varphi\text{—CH}_2\text{—CO—}\varphi^{*}$$

Après hydrolyse du complexe cadmien, extraction à l'éther et distillation, on obtient un cœur de distillation, $É_8$ 164-166°; F 53-54° (méthanol); activité : 0,624 mc/mole.

En combinant les têtes et les queues de la distillation précédente, avec de la cétone inactive, et en redistillant, on obtient une seconde fraction. L'activité de cet échantillon (0,183-0,180 mc/mole) était suffisante pour les essais de dégradation et d'isomérisation.

2. *Dégradation.* — La méthode suivie est celle de [7] :

$$\varphi\text{—CH}_2\text{—CO—}^{*}\varphi \xrightarrow{\varphi\text{MgBr}} \varphi\text{—CH}_2\text{—}\overset{\overset{\displaystyle\varphi}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle\text{OH}}{|}}{\text{C}}}\text{—}\varphi^{*} \xrightarrow[\text{AcOH}]{\text{CrO}_3} \varphi\text{—COOH} + \varphi\text{—CO—}\varphi^{*}$$

La benzophénone a été isolée par l'intermédiaire de son oxime, et l'acide benzoïque a été, soit sublimé, soit isolé par l'intermédiaire de son anilide. Les activités molaires des produits de dégradation de la cétone de départ (0,180 mc/mole) sont les suivantes :

Benzophénone (oxime), F 143-144°; A : 0,179 mc/mole;
Acide benzoïque, F 121,5-122°; A : $0,263.10^{-2}$ mc/mole;
Acide benzoïque (anilide), F 162°; A : $0,260.10^{-2}$ mc/mole.

Ces activités molaires montrent qu'il n'y a pas eu de réarrangement, ni pendant la synthèse, ni pendant la dégradation puisque l'activité de la benzophénone est très proche de celle de la cétone de départ. La faible activité de l'acide benzoïque est due vraisemblablement à une oxydation ultérieure de la benzophénone [8].

3. *Essai de réarrangement.* — La phényl-$^{14}$C-benzyl-cétone a été traitée à reflux (134°) pendant 15 h par un mélange $H_2SO_4$—$CH_3COOH$ à 25 % d'acide sulfurique. Après dilution à l'eau, extraction à l'éther, et évaporation du solvant, on recueille un résidu qui, recristallisé deux fois dans le méthanol, donne la phényl-benzyl-cétone, F 56-57°; A : 0,180-0,179 mc/mole (Rdt 20 %).

La dégradation de cette cétone récupérée donne les résultats suivants :
Benzophénone (oxime), A : 0,180 mc/mole;
Acide benzoïque, A : $0,256.10^{-2}$ mc/mole.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas eu de réarrangement, puisque les activités molaires sont celles du produit de départ (on estime qu'on peut détecter une transposition de 0,5 %).

Dans ces conditions, la benzopinacolone est très isomérisée, ce qui montre que dans le cas présent comme en série aliphatique, les transpositions qui impliqueraient la formation d'un ion carbonium primaire sont impossibles ou se font en très faibles proportions. Des expériences sont poursuivies pour trouver s'il y a des conditions pour lesquelles cette isomérisation pourrait avoir lieu. On prévoit aussi d'étudier le cas de la phényl-benzhydrylcétone.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) Cette étude a été financée en partie par le Contrat AT (40.1).277 de la Commission à l'Énergie atomique des États-Unis.

(2) T. S. Rothrock et A. Fry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4349.

(3) G. Shulman et A. Fry, U.S.A.E.C. Contract AT-(40-1)-277, Progress Report, janvier 1960, p. 30.

(4) A. Fry, I. Ookuni, G. J. Karabatsos, J. D. Graham et F. Vane, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1914.

(5) I. Ookuni et A. Fry, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 989.

(6) J. Cason, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2078.

(7) J. G. Burr Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1990.

(8) W. A. Bonner et C. J. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5372.

*(Laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Lille et Department of Chemistry, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les pyridyl-2 cétimines.* Note (*)
de MM. **Pierre Bourbon** et **Philippe Puig**, transmise
par M. Henri Moureu.

Préparation des pyridyl-2 cétiminés par la méthode classique de Ch. Moureu et G. Mignonac. Comparaison à leurs isomères 3 et 4 ainsi qu'à leurs homologues phényliques. L'action modératrice de l'azote pyridique sur la réactivité du groupement fonctionnel imine a pu être confirmée, de même que le rôle joué par l'isomérie de position.

En 1913, il y a donc 50 ans Ch. Moureu et G. Mignonac découvraient les cétimines et décrivaient une nouvelle catégorie de substances azotées, les cétisocétimines, résultant de la condensation entre elles de certaines cétimines [1]. Ils avaient en outre entrevu la possibilité de stabiliser la fonction imine par d'autres fonctions azotées.

Les cétimines pyridiques n'étant pas connues, il a paru intéressant à G. Mignonac et P. Bourbon de les préparer pour les comparer aux dérivés phényliques correspondants en vue de mettre en évidence l'influence de l'azote pyridique sur le groupement fonctionnel [2].

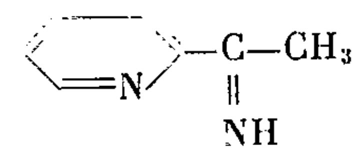
Leur étude des pyridyl-3 cétimines a montré que l'atome d'azote pyridique exerce une action modératrice sur la fonction imine.

Ayant constaté une action comparable dans le cas des pyridyl-4 cétimines [3], nous avons voulu compléter ces résultats par l'étude des pyridyl-2 cétimines, espérant ainsi établir une relation supplémentaire entre la réactivité du groupement fonctionnel et sa position par rapport à l'atome d'azote pyridique.

Les pyridyl-2 cétimines ont été obtenues, comme leurs isomères 3 et 4, par action des dérivés organomagnésiens sur le nitrile pyridique correspondant; ici encore, il a été vérifié que l'azote pyridique et l'azote nitrilique réagissent tous deux sur les dérivés de Grignard. Les changements progressifs de coloration des complexes azotobromomagnésiens, obtenus au cours de la condensation, traduisent cette double action : l'évolution de la coloration du complexe formé, du blanc vers le jaune, permet de penser que c'est l'azote pyridique qui intervient de façon prépondérante au début de la réaction, le composé ainsi obtenu se comporte comme un organomagnésien de réactivité affaiblie, susceptible de réagir sur la fonction nitrile. C'est la raison pour laquelle G. Mignonac et P. Bourbon ont proposé d'inverser l'ordre de réactifs, c'est-à-dire de verser l'organomagnésien dans la solution de nitrile : ils réalisaient ainsi une forte concentration en fonction nitrile. On vérifie expérimentalement cette fixation sur l'azote pyridique par la mesure du volume de méthane dégagé par action d'un réactif acide sur le complexe azotobromomagnésien convenablement isolé. Ce dernier est obtenu par action du bromure de méthylmagnésium sur le nitrile dans des conditions bien définies [4].

Ce mode opératoire nous a conduits aux pyridyl-2 cétimines suivantes :

*Pyridyl-*2 *méthylcétimine :*

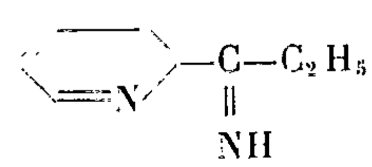


Elle a été préparée en décomposant le complexe azotobromomagnésien jaune pâle à l'aide d'acide oxalique en milieu anhydre et décomposition de l'oxalate d'imine ainsi formé par un lent courant d'ammoniac.

La base se présente sous la forme d'une huile jaune clair $É_{3,5}$ 61°; $n_D^{17,5}$ 1,5390.

(Pyridyl-3 méthylcétimine : $É_{1,5}$ 65°; $n_D^{19}$ 1,5520; pyridyl-4 méthylcétimine : $É_{3,5}$ 65°; $n_D^{19}$ 1,5465).

*Pyridyl-*2 *éthylcétimine :*

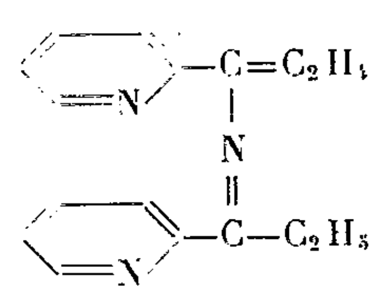


Le complexe azotobromomagnésien jaune verdâtre a été décomposé par la méthode à l'acide oxalique. Nous avons ainsi obtenu deux fractions à la distillation :

1° La pyridyl-2 éthylcétimine : $É_{1,5}$ 90°; $n_D^{22}$ 1,5561. C'est une huile rouge.

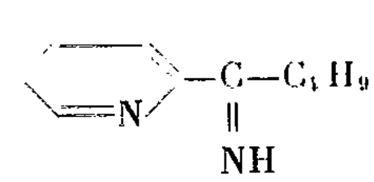
(Phényléthylcétimine : $É_{13,5}$ 101°,5; $n_D^{22}$ 1,5476; pyridyl-3 éthylcétimine : $É_{3,5}$ 89°; $n_D^{19}$ 1,5343; pyridyl-4 éthylcétimine : É 101°; $n_D^{22}$ 1,6060).

2° L'éthyléthylidènedipyridyl-2 cétisocétimine, solide pâteux rouge : $É_{1,5}$ 160°; $n_D^{40,5}$ 1,5701.



(Cétisocétimine de la phényléthylcétimine : $É_{2,5}$ 158°; cétisocétimine de la pyridyl-3 éthylcétimine : $É_2$ 156°; cétisocétimine de la pyridyl-4 éthylcétimine : $É_2$ 170°).

*Pyridyl-*2 *butylcétimine :*

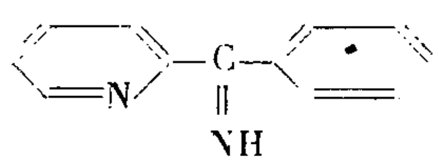


La condensation du bromure de butylmagnésium conduit à un complexe brun orangé. L'imine est libérée par la méthode à l'acide oxalique.

C'est une huile rougeâtre : $É_2$ 104°; $n_D^{16,5}$ 1,5321.

(Phénylbutylcétimine : $É_{10}$ 144°; pyridyl-3 butylcétimine : $É_9$ 140°; pyridyl-4 butylcétimine : $É_6$ 127-128°).

*Pyridyl-2 phénylcétimine :*



Elle a été préparée en décomposant le complexe azotobromomagnésien jaune soit à l'aide de glace et de chlorure d'ammonium, soit par la méthode à l'acide oxalique. La base se présente sous la forme d'une huile orangée : $É_{2,5}$ 132°; $n_D^{16}$ 1,6109.

(Diphénylcétimine : $É_{3,5}$ 127°; $n_D^{19}$ 1,7191; pyridyl-3 phénylcétimine : $É_{1,5}$ 130°; $n_D^{18,5}$ 1,6134; pyridyl-4 phénylcétimine : $É_2$ 135°; $n_D^{21}$ 1,6098).

L'étude comparative des trois isomères pyridiques montre que leurs propriétés physiques sont très voisines et comparables aussi aux dérivés phényliques correspondants. On peut donc avancer que le noyau pyridique affecte peu les propriétés physiques.

Il n'en est pas de même des propriétés chimiques du groupement imine dont on détermine facilement, suivant G. Mignonac, la réactivité en étudiant sa condensation avec un groupement aminogène. Lorsqu'on oppose ces deux fonctions, une molécule d'ammoniac est éliminée suivant la réaction

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C{=}NH + H_2N{-}R_3 \rightleftharpoons NH_3 + \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C{=}N{-}R_3$$

Cette réaction équilibrée est suffisamment lente au voisinage de la température ordinaire pour permettre de mesurer, par simple variation de pression, la vitesse de formation de l'ammoniac et, par suite, la vitesse de réaction [5].

Grâce à ces mesures, nous avons pu comparer d'une part les cétimines pyridiques à leurs analogues phénylées, pour établir l'influence de la substitution du noyau phénylique par le noyau pyridique, et, d'autre part, établir une relation entre la position de l'azote pyridique et la réactivité de la fonction.

Nous en avons conclu que c'est pour les positions 4 et 2 que l'influence modératrice de l'azote pyridique est la plus marquée. Ces résultats sont confirmés par l'étude de la condensation des pyridyléthylcétimines sur elles-même qui conduit aux cétisocétimines [6].

Cette action modératrice est telle que nous avons obtenu les trois pyridylméthylcétimines [[4], [7]], alors que cela n'a jamais été possible pour le dérivé phénylique correspondant : celui-ci, quelles que soient les voies utilisées pour l'atteindre, se polymérise dès sa formation.

Nous pensons, en outre, devoir compléter ces résultats par l'étude de l'influence de l'isomérie de position sur l'équilibre imine-énamine. Nous avons dans ce but commencé leur examen en spectrographie infrarouge.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) CH. MOUREU et G. MIGNONAC, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1080.
(2) G. MIGNONAC et P. BOURBON, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1624.
(3) P. BOURBON, R. MALBOSC et PH. PUIG, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4179.
(4) G. MIGNONAC et P. BOURBON, *Thèse*, Toulouse (Sciences), 1959.
(5) G. MIGNONAC et R. VIRION, *Thèse*, Strasbourg (Sciences), 1931.
(6) G. MIGNONAC et H. DU COUEDIC DE KEHERAN, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 35, 1924, p. 671.
(7) P. BOURBON et PH. PUIG, *Toulouse Pharmaceutique*, 8, 1961, p. 71.
(8) G. MIGNONAC et WEINREICH, *Thèse*, Toulouse (Sciences), 1937.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Toxicologie et Hygiène industrielle de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Esters des acides alcanethioformiques : Préparation, spectre infrarouge, action de l'hydroxylamine.* Note (*) de M. **André Chauveau** et Mme **Raymonde Mathis-Noël**, transmise par M. Max Mousseron.

Quelques esters mixtes de l'acide thiocarbonique $C_2H_5O—C(=O)—S—R$ ont été préparés et le spectre infrarouge de deux d'entre eux étudié. L'action de l'hydroxylamine sur ces composés conduit, non aux acides hydroxamiques correspondants, mais aux disulfures.

*Partie chimique.* — Par action des dérivés sodés des thiols sur le chlorocarbonate d'éthyle, nous avons obtenu les esters éthyliques d'une dizaine d'*acides alcanethioformiques* (ou acides alcane-thiocarboniques)

$$R—S—Na + Cl—C(=O)—OC_2H_5 \rightarrow R—S—C(=O)—O—C_2H_5,$$
$$R=CH_3,\ C_2H_5,\ n\text{-}C_3H_7,\ n\text{-}C_4H_9,\ (CH_3)_2—CH—CH_2,$$
$$(CH_3)_2—CH—(CH_2)_2,\ n\text{-}C_7H_{15},\ n\text{-}C_8H_{17},\ n\text{-}C_{10}H_{21}.$$

Nous avons fait agir l'hydroxylamine sur ces esters selon la méthode de Hauser [1], pour obtenir des acides hydroxamiques. Il se forme effectivement un précipité, mais lorsque celui-ci est repris par l'acide acétique aqueux, un dégagement gazeux a lieu, et le produit, huileux ou solide suivant le cas, qui se sépare, ne réagit pas sur le chlorure ferrique et n'est donc pas un acide hydroxamique.

Nous avons particulièrement étudié l'action de l'hydroxylamine sur le benzylthioformiate d'éthyle et le *n*-butanethioformiate d'éthyle.

Lors de l'introduction du benzylthioformiate d'éthyle dans la solution méthanolique alcaline d'hydroxylamine, le milieu réactionnel s'échauffe et une odeur perceptible d'ammoniac apparaît, la solution se trouble et il se forme un précipité abondant; ce précipité, essoré, est traité par l'acide acétique 1,25 N; il semble alors changer de forme cristalline tandis qu'un gaz se dégage.

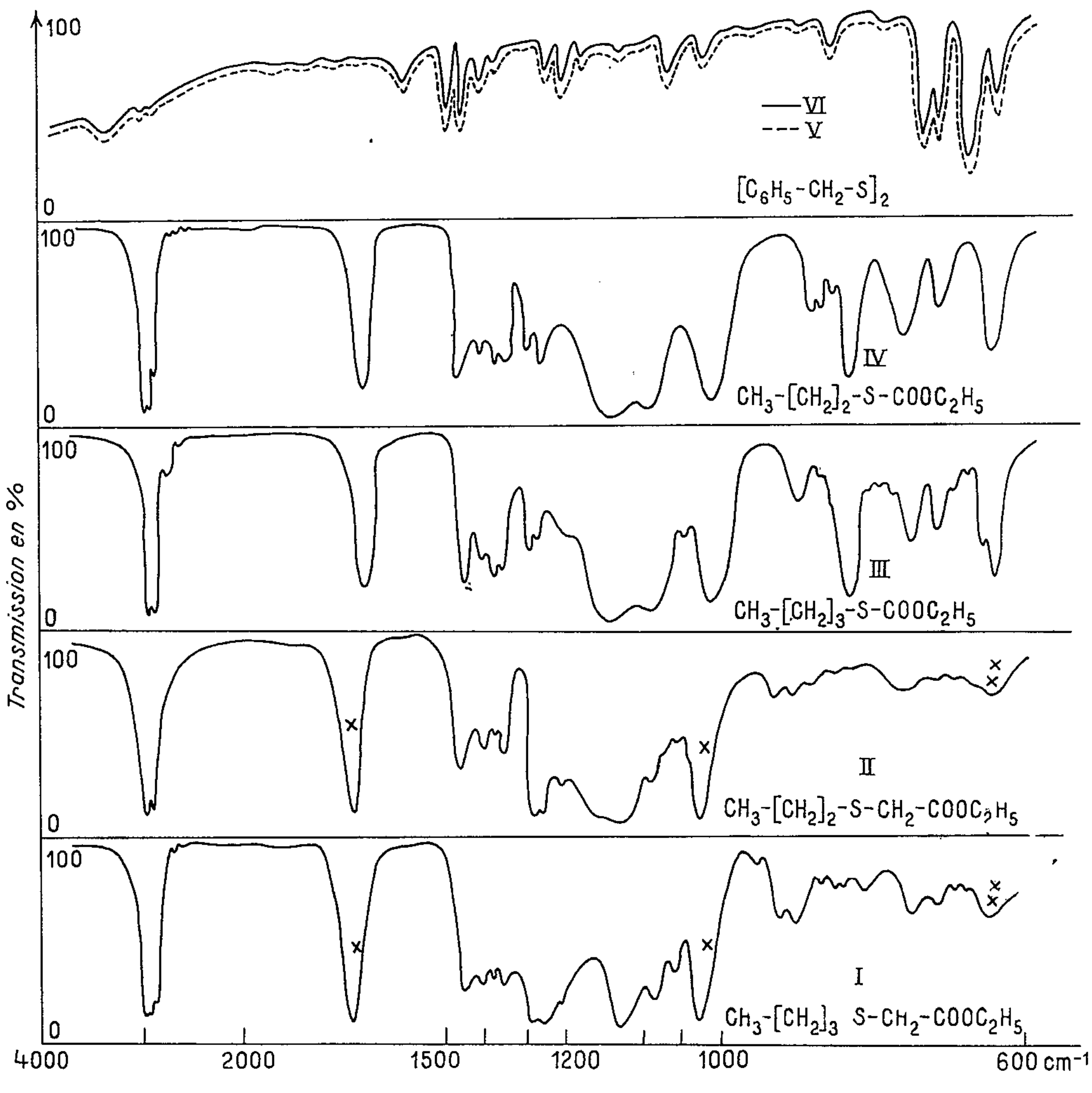
Après filtration et recristallisation du solide dans l'alcool on obtient un produit fondant à 71-72°, et dont le poids moléculaire, mesuré par cryoscopie dans le bromoforme, est de 240. Ces résultats suggèrent qu'il s'agit du disulfuredibenzylique, ce que le spectre infrarouge confirme sans ambiguïté.

Dans le cas du butanethioformiate d'éthyle, après addition de l'ester à la solution potassique d'hydroxylamine, une huile se sépare; après décantation et dessiccation, on obtient un produit qui distille à 23° ($n_D^{20}$ 1,4933) et correspond au dibutyl-disulfure.

Il est manifeste que l'hydroxylamine se comporte comme un oxydant; nous n'avons pu jusqu'ici établir le bilan de la réaction, qui se fait d'ailleurs en deux temps, le premier en milieu alcalin, le second en milieu acide.

*Partie spectrographique.* — La figure 1 représente les spectres (I, II, III, IV) de deux alcanethioéthanoates d'éthyle et des deux alcanethioformiates

d'éthyle correspondants (R = $C_4H_9$, $C_3H_7$), spectrographiés à l'état liquide sous une épaisseur d'une dizaine de microns à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer modèle 112 » à prisme de chlorure de sodium et les spectres (V, VI) du produit résultant de l'action de l'hydroxylamine sur le benzylthioformiate d'éthyle et du disulfure de benzyle authentique spectrographiés à l'état solide à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer modèle 21 » à prisme de chlorure de sodium. Les spectres des alcanethio-




éthanoates d'éthyle montrent ([2]) deux bandes intenses bien isolées de fréquences remarquablement fixes 1735 et 1035 $cm^{-1}$) qui ont été attribuées au groupement C(=O)—O—C; ces deux bandes sont marquées d'une croix sur les spectres I et II de la figure 1. On peut faire au sujet des spectres III et IV les deux remarques suivantes :

1° On observe également sur les spectres des esters des acides alcanethioformiques deux bandes fortes (1710 et 1025 $cm^{-1}$). On peut penser que la présence de l'atome de soufre directement lié au groupe C(=O)—O—C

abaisse les fréquences des bandes correspondant à ce groupement, ce qui confirme leur attribution.

2° On attribue généralement à la vibration de valence C—S une bande faible dans le domaine 700-600 $cm^{-1}$ (ce serait celle qui est marquée de deux croix sur les spectres I et II). On remarque qu'il lui correspond une bande forte à 650 $cm^{-1}$ sur les spectres des esters des acides alcanethioformiques. On peut penser que la présence du groupement C(=O)—OR en $\alpha$ de la liaison C—S dans ces composés augmente la dissymétrie électrique de cette liaison, rendant ainsi la bande plus intense (l'électronégativité du carbone et celle du soufre sont en effet sensiblement égales, la présence de deux atomes d'oxygène fortement électronégatifs donnerait à la liaison S—C une polarité $S^-C^+$).

Les spectres V et VI (identiques) confirment l'hypothèse faite plus haut sur le produit de la réaction de l'hydroxylamine sur les alcanethioformiates d'éthyle; on a identifié par spectrographie infrarouge le spectre (V) du produit résultant de l'action de l'hydroxylamine sur le benzylthioformiate d'éthyle et celui (VI) du dibenzyl-disulfure authentique.

L'action de l'hydroxylamine conduirait donc dans le cas des esters alcanethioformiques aux disulfures, alors que dans le cas des esters alcanethioacétiques elle conduit aux acides hydroxamiques [2].

Dans ce dernier cas, il y a coupure de la liaison C—O du groupement S—$CH_2$—C(=O)—O—C alors que, dans le cas des thioformiates, la liaison C—S du groupement S—C(=O)—O se coupe préférentiellement et le soufre s'oxyde.

(*) Séance du 9 mars 1964.
[1] C. R. Hauser et W. B. Renfrow, *Organic Synthèses*, Coll. Vol. II, p. 67.
[2] A. Chauveau et R. Mathis-Noël, *Ann. Fac. Sc. Univ. Toulouse*, 25, 1961, p. 147.

*(Laboratoire de Chimie-Agrégation de la Faculté des Sciences de Toulouse.)*

CRISTALLOGRAPHIE. — *Formation d'un nouveau silicate d'aluminium de formule* $Al_2SiO_5$ *au cours de la synthèse hydrothermale de la zunyite.* Note (*) de M. **Guy Turco**, présentée par M. Jean Wyart.

Le nouveau silicate d'aluminium de formule $Al_2SiO_5$ apparaît comme produit secondaire dans la synthèse hydrothermale de la zunyite. Identification par spectre de diffraction de rayons X et propriétés optiques. Relations avec les composés coexistants.

1. Au cours d'études systématiques du ternaire $SiO_2$, $Al_2O_3$, $H_2O$, Roy et Aramaki (1) ont récemment isolé un silicate d'aluminium inconnu comme espèce minérale naturelle : sa notation dans l'écriture simplifiée utilisée en céramique est AS (H)-II; les auteurs attribuent à ce composé la formule chimique $Al_2SiO_5$ et admettent un remplacement éventuel d'une partie de $O^{2-}$ par $OH^-$, ce que traduit l'introduction de (H) dans la dénomination adoptée : c'est donc une forme inédite qui vient s'ajouter au groupe trimorphe cyanite, sillimanite et andalousite; si elle se différencie très nettement de la cyanite et de la sillimanite, elle est, par contre, très proche de l'andalousite avec laquelle elle semble avoir été le plus souvent confondue dans l'identification des produits de nombreuses synthèses antérieures.

Lors des expériences ayant permis de réaliser la synthèse de la zunyite par voie hydrothermale (2), l'examen détaillé des enregistrements graphiques des spectres de rayons X des produits obtenus m'a conduit à déceler l'existence d'une phase *a priori* nouvelle; l'étude comparative de ses propriétés montre qu'elle est identique à celle décrite par Roy et Aramaki.

2. Les conditions expérimentales de travail (mode opératoire, pression-température, composition des mélanges mis en œuvre) ont été décrites en détail ailleurs (3); je souligne toutefois que j'ai utilisé comme produits

Tableau I.

| Essai n° | Mélange mis en œuvre (% poids). $SiO_2$. | $Al_2O_3$. | F. | Cl. | Température (°C). | Pression (bar). | Durée (h). | AS (H)-II. | Produits obtenus. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 41 | $M_1$ 25 | 58 | 5,80 | 3 | 500 | 200 | 72 | Oui | Z; H |
| 22 | » » | » | » | » | 500 | 1000 | 72 | » | Z; H |
| 42 | » » | » | » | » | 600 | 800 | 72 | » | Z; T; C |
| 31 | » » | » | » | » | 300 | 100 | 72 | Non | Mélange complexe; B. |
| 32 | » » | » | » | » | 400 | 450 | 72 | » | Z; B |
| 61 | » » | » | » | » | 470 | 250 | 168 | » | Z; H |
| 21 | » » | » | » | » | 470 | 500 | 72 | » | Z; H |
| 51 | $M_4$ 25 | 58 | 5,80 | – | 500 | 500 | 72 | » | Z; (H) |
| 52 | $M_3$ 25 | 58 | – | 3 | 500 | 500 | 72 | » | H |

Z, zunyite; H, hydralsite; T, topaze; C, cristobalite; B, boehmite.

de départ des composés chimiques très purs. Le tableau I récapitule les essais qui se sont révélés les plus importants.

3. L'identification a été menée d'abord par diffraction des rayons X en enregistrant graphiquement les spectres de poudre : le tableau II reproduit le spectre du nouveau silicate (A) obtenu dans ces essais (n^os^ 22 et 42 notamment) et le spectre de référence (B) donné par Roy et Aramaki; le spectre de l'andalousite naturelle figure également à titre comparatif; l'identité des spectres A et B est très bonne (valeurs $\theta$ des angles de diffraction pour la radiation $CuK_\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1{,}54$ Å, succession des raies et intensités relatives de ces raies); en outre, ces spectres sont suffisamment différents de celui de l'andalousite pour que l'examen aux rayons X constitue un premier critère de différenciation.

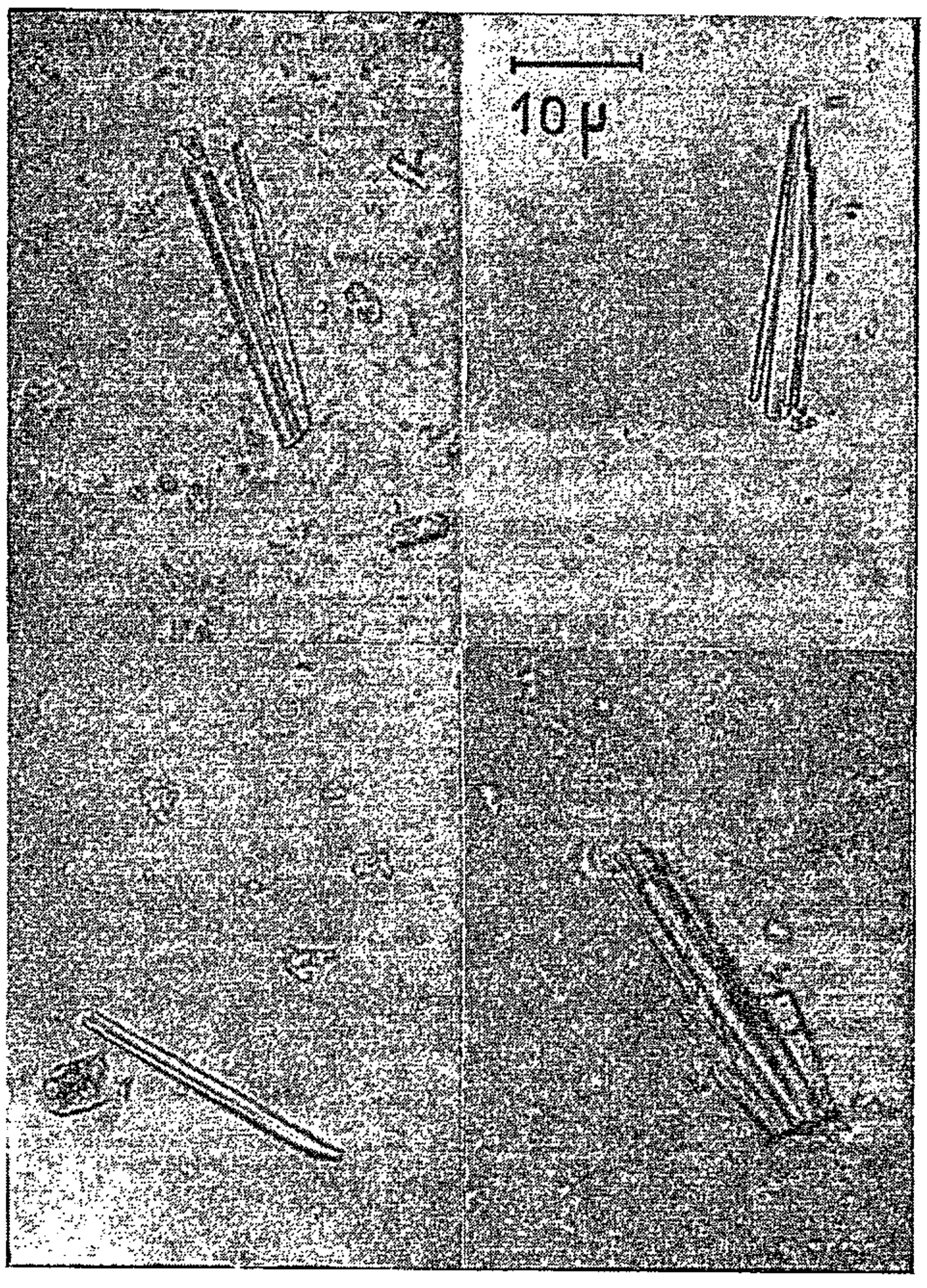
TABLEAU II.

| Spectre A. | | Spectre B [1]. | | Andalousite [1]. | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\theta_{obs.}$ | $I_{est.}$ | $\theta_{obs.}$ | I. | $\theta_{obs.}$ | I. |
| 7,90 | 100 | 7,91 | 100 | 7,97 | 90 |
| 10,80 | 20 | 10,71 | 10 | 9,78 | 100 |
| [a] | – | 11,18 | 50 | 11,31 | 50 |
| 11,75 | 5 | 11,76 | 5 | 12,63 | 45 |
| 13,26 | 40 | 13,32 | 50 | 12,71 | 40 |
| [a] | – | 15,79 | 5 | 16,11 | 80 |
| 15,98 | 100 | 16,03 | 100 | 18,07 | 22 |
| 17,30 | 5 | 17,28 | 3 | 18,17 | 22 |
| 17,80 | 20 | 17,77 | 15 | 18,89 | 5 |
| 19,25 | Ind. | 19,25 | 7 | 19,09 | 4 |
| 19,85 | 5 | 19,88 | 3 | 19,80 | 25 |
| 20,20 | 20 | 20,21 | 25 | 19,92 | 20 |
| 20,35 | 15 | 20,35 | [b] | 20,67 | 40 |
| 20,65 | 10 | 20,65 | 12 | 20,75 | 45 |

[a] Raie masquée par le spectre de la zunyite.
[b] Raie altérée par le spectre de la mullite.

J'ai ensuite soumis les poudres à une étude optique au microscope polarisant; les cristaux provenant de l'essai n° 22 sont les mieux formés : ils se présentent en aiguilles prismatiques, soit isolées, soit associées en gerbes (*cf.* photo); leurs dimensions moyennes sont les suivantes : 20 à 50 μ de longueur et 3 μ de largeur; l'indice de réfraction déterminé sur les meilleurs de ces cristaux est voisin de 1,63 (très proche de celui de l'andalousite); la biréfringence est faible : les cristaux polarisent dans les gris et blanc du premier ordre (contrôle par un étalon interne de quartz); les sections allongées sont à extinction rigoureusement droite et l'allongement est toujours positif; cette dernière donnée est capitale puisqu'elle permet de se prononcer optiquement entre cette espèce cristalline et l'andalousite : c'est là un second critère de différenciation.

4. *Conclusions*. — *a*. Dans le système $Al_2O_3$, $SiO_2$, $H_2O$, pour un mélange tel que $M_1$ (composition stœchiométrique de la zunyite), donc en présence simultanée de Cl et F, l'aluminosilicate étudié ne se forme qu'au-dessus d'une température minimale de 470°C : ceci confirme les expériences antérieures de Roy qui n'a pu mettre en évidence ce composé au-dessous de 500°C; la pression exerce une influence favorable sur la cristallisation : le seuil inférieur est 200 bars à 500°C (dans l'essai n° 41 les cristaux sont seulement amorcés).




Observation en lumière naturelle.

*b*. A 600°C le composé mis en évidence coexiste avec la topaze en présence de cristobalite (dans l'essai n° 42 les cristaux sont encore bien formés).

*c*. A 500°C et 500 bars, l'accroissement de la quantité de fluor disponible, en favorisant fortement la formation de zunyite annule totalement celle du silicate d'aluminium décrit; la même observation vaut pour le chlore qui joue ce même rôle vis-à-vis de l'hydralsite.

*d*. En présence de Ca (le fluor étant alors introduit sous forme de $F_2Ca$), les résultats sont complètement différents : il y a formation de composés complexes avec prédominance de prosopite et anorthite et disparition des

autres composés (zunyite, hydralsite et nouvelle forme de $Al_2SiO_5$); ce fait expérimental semblerait indiquer que ces composés exceptionnels (rares ou artificiels) ne sont susceptibles de prendre naissance que dans un milieu suffisamment exempt de cations tels que Ca; de nouvelles expériences permettront de se prononcer sur cette hypothèse.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) S. Aramaki et R. Roy, *Amer. Min.*, 48, 1963, p. 1322-1347.

(2) G. Turco, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2383.

(3) G. Turco, *Thèse*, Paris, 1962 (*Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 85, 1962, p. 407-458).

(4) Cliché Laboratoire de Pétrographie de la Faculté des Sciences de Marseille.

(*Laboratoires de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne* et *Faculté des Sciences de Marseille.*)

## *ERRATUM.*

—

(*Comptes rendus* du 27 janvier 1964.)

Note présentée le 20 janvier 1964, de MM. *Daniel Aberdam*, *Raymond Kern*, *Pierre Leymarie* et *Marcel Pierrot*, Étude cristallographique détaillée d'une orthose cryptoperthitique :

Page 1268, 1er paragraphe, 10e ligne, *au lieu de* nous définissions, *lire* nous définissons.

Page 1268, 2e paragraphe, 6e ligne et page 1269, 2e ligne, *au lieu de* Brown, *lire* Smith.

Page 1271, dans la bibliographie, *au lieu de* (3) W. L. Brown, *Z. Krist.*, 113, 1960, p. 297, *lire* (3) J. V. Smith, *Min. Mag.*, 31, 1956, p. 47.

MÉTÉOROLOGIE. — *Résultats opérationnels d'une méthode de dissipation des brouillards surfondus.* Note (*) de M. **Pierre D. Cot**, présentée par M. Jean Coulomb.

La pulvérisation de propane liquide a fait ses preuves pour la dissipation pratique des brouillards surfondus sur l'aéroport d'Orly.

Nous avons déjà rendu compte ([1]), en collaboration avec M. R. Serpolay, des recherches que nous avons entreprises en vue de dissiper le brouillard sur les aérodromes. Ces recherches se sont poursuivies sans désemparer : elles ont abouti à mettre en place sur l'aéroport d'Orly une installation permettant la dissipation des brouillards surfondus dont la mise en œuvre en janvier 1964 a démontré l'efficacité. Le procédé consiste à diffuser, en quantité suffisante, des germes de glace qui, entraînés par le vent, provoquent, au cours de leur cheminement, la cristallisation des gouttelettes d'eau en état de surfusion. Même lorsque les cristaux n'atteignent pas des dimensions suffisantes pour précipiter, on montre aisément par le calcul — et l'on vérifie par l'expérience — que la substitution d'éléments plus gros et moins nombreux aux gouttelettes de brouillard s'accompagne généralement d'une amélioration de la visibilité.

Le dispositif utilisé à l'aéroport d'Orly met en œuvre la pulvérisation de propane liquide à partir de postes fixes. Les essais antérieurs ont montré la nécessité de disposer de postes d'émission placés à une distance suffisante et au vent de la zone où l'on désire améliorer la visibilité. Le réglage du débit des postes joue un rôle important. Les installations de l'aéroport d'Orly comportent trois ensembles de postes d'émission situés respectivement au Sud, à l'Est et au Nord de l'aéroport, soit, au total, une cinquantaine de postes dotés de réservoirs industriels de propane liquide et de diffuseurs équipés de dispositifs permettant d'en éviter le givrage. Tous les postes sont actionnés à distance, par groupes de trois ou quatre, au moyen d'une télécommande radioélectrique, à partir d'une station centrale d'où l'on peut également régler, à distance, le débit des diffuseurs. Plusieurs transmissiomètres permettent de constater, en différents points de l'aérodrome, les variations de la visibilité.

Les 19, 20 et 21 janvier 1964, l'aéroport d'Orly a été intéressé par une formation de brouillard négatif. Dans la matinée du 19 janvier, l'installation a fonctionné à partir de 9 h jusqu'à 12 h, moment où le brouillard s'est dissipé naturellement. La visibilité qui ne dépassait pas initialement 50 à 100 m, a été portée à des distances comprises entre 800 et 1000 m. Cette opération a permis 17 atterrissages et 16 décollages d'aéronefs de transport. Le 20 janvier le fonctionnement de l'installation s'est poursuivi toute la journée; le vent soufflait du secteur Sud. Dès le début de la

matinée, une trouée dans la couche de brouillard, dont l'épaisseur était évaluée à 900 m, a été pratiquée au-dessus de l'aéroport et aux alentours d'Orly; elle s'est maintenue pendant toute la durée de fonctionnement de l'installation et le soleil a brillé sur l'aéroport pendant une grande partie de la journée. L'opération qui, selon le programme devait être terminée à 20 h, a été reprise dans la soirée, à la demande d'une compagnie aérienne pour permettre le décollage de trois quadriréacteurs. Le 21 janvier une trouée analogue à celle de la veille a été obtenue par vent de secteur Nord. Les opérations de ces deux journées ont rendu possibles 76 départs et 67 arrivées. La précipitation des cristaux de glace a entraîné la formation sur le sol d'une couche de neige atteignant plusieurs centimètres d'épaisseur qui a intéressé environ 150 $km^2$ autour de l'aéroport d'Orly. Ces résultats ont été obtenus avec une consommation d'environ 200 kg de propane par heure de fonctionnement.

Nous poursuivons par ailleurs, avec le concours des services de l'aéroport de Paris, nos études touchant la dissipation du brouillard positif au moyen de procédés thermiques.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) P. D. Cot et R. Serpolay, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3277 et 253, 1961, p. 171.

(*Aéroport de Paris.*)

BOTANIQUE. — *Sur les leptoïdes des Bryophytes.*
Note (*) de M. CHARLES HÉBANT, transmise par M. Louis Emberger.

Mise en évidence d'un ensemble de caractères typiques du phloème des végétaux vasculaires dans les leptoïdes de deux espèces de *Polytrichum*. Interprétation phylogénétique.

La présence d'un tissu à allure de phloème, ou *leptome* (1), chez certaines Mousses Bryales, a déjà été signalée par maints auteurs [*cf.* Haberlandt (2); Vaisey (3); Tansley et Chick (4); Waenker von Dankenschweill (5); Esau, Cheadle et Gifford (6), etc.]. Mais d'une façon générale, il ne semble pas que ce leptome ait jamais fait l'objet de recherches approfondies.

Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude détaillée de ce tissu, en vue d'en préciser la nature et la signification phylogénétique.

Les progrès réalisés dans la connaissance du phloème des Trachéophytes primitives (6) nous ont permis de rattacher cette étude à un ensemble de données solidement étayées et d'établir quelques rapprochements nouveaux.

Nos observations ont surtout porté sur les leptoïdes de la *phase haploïde* de *Polytrichum commune* L. et *P. juniperinum* Willd., qui se sont révélés être un matériel de choix.

Ces cellules apparaissent comme typiquement « phloémiennes » par tout un *ensemble* de caractères :

1. Leur forme est allongée, et leurs extrémités renflées (aspect « en tibia »), ce qui rappelle nettement les cellules criblées des Trachéophytes inférieures. En particulier, leur ressemblance avec le phloème de *Rhynia* est extrêmement frappante (*fig.* 1 et 3).

2. Leur cytoplasme est plus clair que celui des cellules parenchymateuses voisines. Il paraît très fortement attaché aux parois terminales.

3. Leurs noyaux sont très réduits par rapport à ceux des autres cellules (*fig.* 4) et fixent plus intensément les colorants (colorations utilisées : Feulgen ou safranine); ils présentent, en outre, une grande diversité d'aspects (*fig.* 5). Il y a tout lieu de penser que ces noyaux sont en dégénérescence.

La persistance de tels noyaux dans les cellules du phloème a été signalée chez quelques Ptéridophytes, comme *Isoetes* (7).

4. Leurs parois latérales présentent des plages criblées. A peine discernables dans les conditions habituelles d'observation, ces dernières étaient jusqu'à présent restées inaperçues. L'utilisation de la lumière polarisée permet de les mettre clairement en évidence (*fig.* 6 et 7) : de structure

très simple, ces plages criblées sont comparables à celles que l'on observe dans le phloème des Trachéophytes les plus primitives (*Psilotum*, *Lycopodium*, etc.).

Le leptome n'est pas confiné à la phase gamétophytique. Il existe aussi dans la soie (*fig.* 2 et 11). Toutefois, en ce qui concerne les deux espèces étudiées, ses caractères phloémiens y paraissent moins accusés que dans la tige feuillée.

Quoi qu'il en soit, une forte présomption existe en faveur de l'assimilation de ces éléments à un *phloème archaïque.*

Une telle homologation s'accorde bien avec les faits suivants :

1. Dans la soie, comme dans le gamétophyte, les leptoïdes sont situés à la périphérie d'un cordon central d'hydroïdes. Or, chez de nombreuses Mousses, ce cordon évoque tout à fait la stèle primitive de *Rhynia Gwynne-Vaughani*, dans laquelle il est généralement impossible de distinguer une différenciation entre protoxylème et métaxylème (*fig.* 8 à 10).

2. Merker [8] a récemment suggéré que le rhizome des Rhyniales pouvait constituer la phase haploïde de ces végétaux. Parallèlement, Pant [9] a interprété *Rhynia Gwynne-Vaughani* comme le gamétophyte de *Rhynia major*. La présence d'hydroïdes et de leptoïdes dans les deux phases des *Polytrichum* irait alors de pair avec la présence de xylème et de phloème dans les deux phases des *Rhynia* et formes voisines.

En quelque sorte, il semble y avoir, chez ces Polytrics, persistance d'un état ancestral, hérité d'un stock d'Archégoniates primitives — d'où dériveraient également les végétaux vasculaires —, état sous lequel gamétophyte et sporophyte possédaient des tissus conducteurs identiques.

Ainsi, la mise en évidence d'un phloème archaïque dans les deux phases de quelques Mousses Bryales constitue un argument supplémentaire en faveur de la théorie de l'alternance primitive, chez les Archégoniates, de générations semblables (*homologous theory* des auteurs anglo-saxons).

## Explication des Figures.

Fig. 1. — *Polytrichum juniperinum :* Leptoïdes de la phase gamétophytique. (G × 610.)

Fig. 2. — *P. commune :* Leptoïdes de la soie. (G × 610.)

Fig. 3. — *Rhynia Gwynne-Vaughani* (lame n° 620, coll. Grambast, Montpellier) : Phloème. (G × 245.)

Fig. 4 et 5. — *P. juniperinum*, gamétophore : Structure des noyaux des leptoïdes.

Fig. 4. — Comparaison entre les noyaux des leptoïdes et ceux des cellules parenchymateuses voisines. Lep., leptoïde; N. l., noyau d'un leptoïde; N. p., noyaux de cellules parenchymateuses. (G × 1300.) Fixation : Nawaschine.

Fig. 5. — Exemples de noyaux appartenant à des leptoïdes, plus fortement grossis. (G × 2 460.) Noter la diversité de leurs aspects.

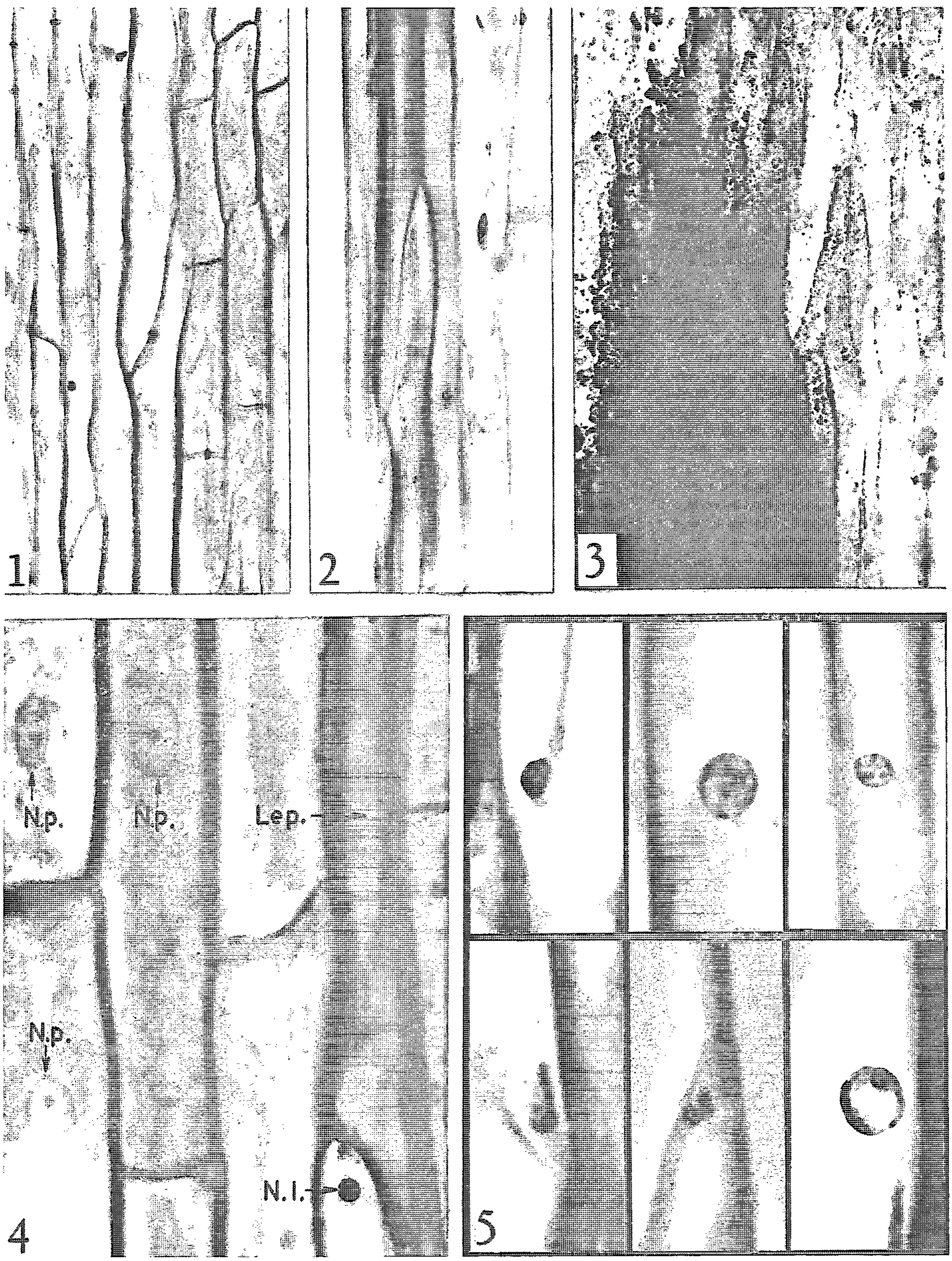

1
2
3
N.p.
N.p.
Lep.
N.p.
N.l.
4
5

Planche II.

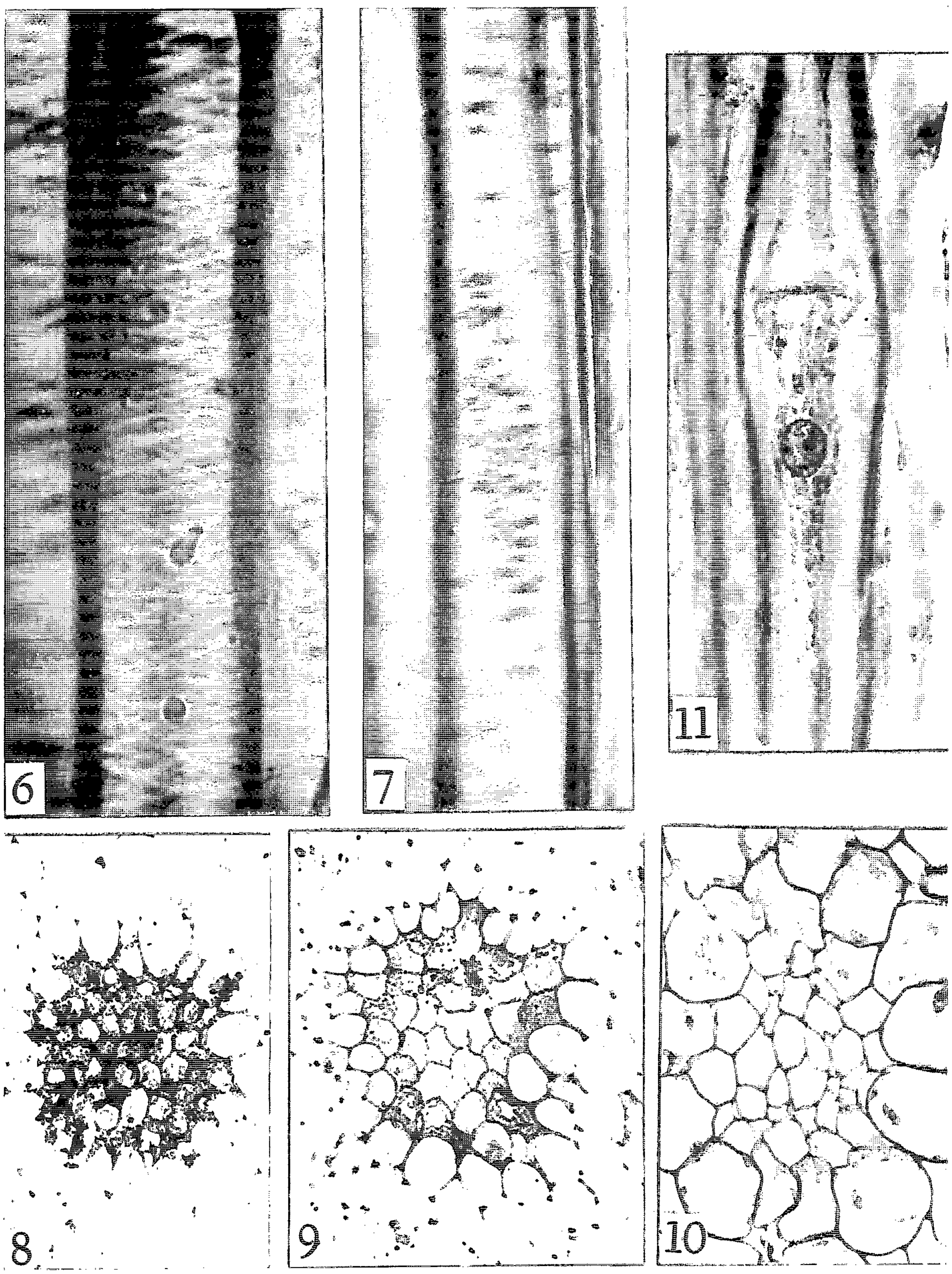


Fig. 6 et 7. — *P. commune*, gamétophore : Cribles des parois latérales des leptoïdes, observés en lumière polarisée. Les ponctuations se détachent en sombre sur les parois brillantes. En 6, on devine l'écartement des fibrilles de cellulose à leur niveau (G × 1880.)

Fig. 8 et 9. — *Rhynia Gwynne-Vaughani* : Stèles. (G × 215.)

Fig. 10. — *Funaria hygrometrica*, gamétophore : Coupe transversale, montrant le cordon central d'hydroïdes. (G × 360.)

Fig. 11. — *P. commune*. — Leptoïdes de la soie. Le cytoplasme paraît fortement attaché aux parois terminales. (G × 1400.)

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) Terme utilisé par Haberlandt pour désigner le tissu phloémien en général, à l'exclusion, toutefois, des fibres libériennes. Aujourd'hui, son emploi est restreint aux seuls Bryophytes. Les *leptoïdes* sont les éléments constitutifs de ce tissu.

(2) G. Haberlandt, *Pringsheims Jahrb. f. wiss. Bot.*, 17, 1886, p. 359-498.
(3) J. R. Vaisey, *J. Linn. Soc.* (*Bot.*), 24, 1888, p. 262-285.
(4) Tansley et Chick, *Ann. Bot.*, 15, 1901, p. 1-38.
(5) H. Waenker von Dankenschweill, *Diss.*, Freiburg, 1915.
(6) Esau, Cheadle et Gifford, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 9-19.
(7) *Cf.* notamment D. J. Paolillo, *Illinois Biological Monographs*, n° 31, 1963.
(8) H. Merker, *Bot. Not.*, 114, 1961, p. 88-102.
(9) D. D. Pant, *Proc. Summer School Bot.-Darjeeling*, 1960 (1962), p. 276-301.

(*Laboratoire de Morphologie végétale et Paléobotanique, Institut de Botanique, Montpellier.*)

MYCOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des synapses de deux Discomycètes :* Peziza aurantia *Pers. ex Fr. et* Ciliaria hirta (*Schum.*) *Boudier.* Note (*) de M. **Jean-Paul Schrantz**, présentée par M. Roger Heim.

Les appareils synaptiques des Champignons sont connus depuis longtemps. F. et Mme Moreau ([4]) les définissent comme des « différenciations sidérophiles des protoplasmes périphériques de deux cellules voisines, dans la région où une perforation de la membrane permet le rapprochement des contenus cellulaires ». Ces auteurs ont souligné leur fréquence chez les Champignons supérieurs; à la suite de beaucoup d'autres chercheurs ils en ont décrit chez bon nombre d'espèces, Ascomycètes ou Basidiomycètes.

Plus récemment, utilisant le microscope électronique, R. T. Moore et J. H. McAlear ([3]), puis C. E. Bracker et E. E. Butler ([1]), ont montré que chez ces Champignons, dans les perforations des cloisons, il y a continuité entre les cytoplasmes voisins, et possibilité de migration des inclusions cytoplasmiques d'une cellule à l'autre.

Chez la Pezize orangée (*Peziza aurantia* Pers. ex Fr.) l'observation vitale nous a montré, dans les hyphes du sous-hyménium, plusieurs granulations réfringentes de chaque côté des cloisons : une granulation, toujours unique, est en position centrale; autour, les autres (au nombre de 3 à 6) sont disposées en un cercle périphérique contre chaque face de la cloison.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — *Ciliaria hirta :* coupe longitudinale de paraphyse. Granulation synaptique (*gs*) au milieu du pore d'une cloison, et probablement en train de le franchir. La forme bombée de la cloison (*cl*) est peut-être en rapport avec le passage de la granulation. Fixation : $KMnO_4$; G × 30 000.

Fig. 2. — *Ciliaria hirta :* coupe longitudinale de paraphyse. Granulation unique appliquée contre le pore, l'autre granulation est située en dehors de la coupe. Noter la continuité de la pellicule ectoplasmique (*pe*) d'une cellule à l'autre, au niveau du pore. Fixation : $KMnO_4$; G × 30 000.

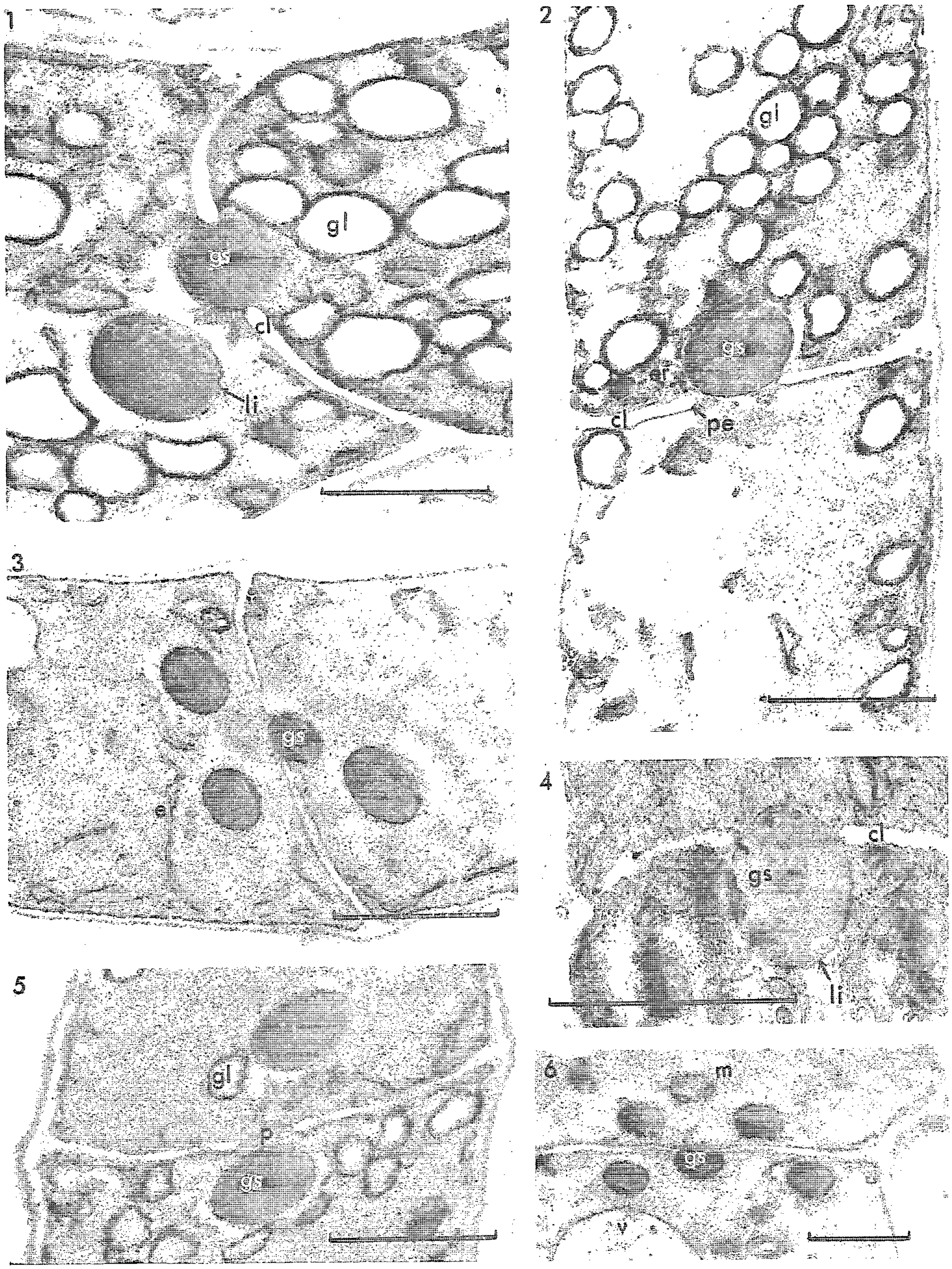
Fig. 3. — *Peziza aurantia :* coupe longitudinale de paraphyse. La granulation centrale (*gs*) obture le pore; les autres sont plus distantes de la cloison. Fixation: $KMnO_4$; G × 30 000.

Fig. 4. — *Ciliaria hirta :* coupe longitudinale de paraphyse. La granulation engagée dans le pore est limitée par un fin liséré (*li*) plus ou moins sinueux, sa densité est plus faible que celle des granulations purement lipidiques. Fixation : $OsO_4$; G × 45 000.

Fig. 5. — *Ciliaria hirta :* coupe longitudinale de paraphyse. Couple de granulations centrales (*gs*), l'une plus proche du pore (*p*). Fixation: $KMnO_4$; G × 30 000.

Fig. 6. — *Peziza aurantia :* coupe longitudinale d'une hyphe du sous-hyménium. La disposition est semblable à celle de la figure 3. Fixation : $KMnO_4$; G × 18 000.

(*cl*, cloison; *er*, ergastoplasme; *gl*, globules lipidiques chargés de caroténoides; *gs*, granulations synaptiques; *li*, liséré limitant les granulations synaptiques; *m*, mitochondries; *p*, pore des cloisons; *pe*, pellicule ectoplasmique; *v*, vacuole. Sur toutes les figures, la ligne noire représente 1 μ.)


1
gl
gs
cl
li
2
gl
gs
er
cl
pe
3
gs
e
4
cl
gs
li
5
gl
p
gs
6
m
gs
v

Sur des préparations fixées par le fixateur de Duboscq-Brasil et colorées à l'hématoxyline, on retrouve cette disposition; les granulations sont alors fortement teintées en noir par le colorant. Les cloisons des paraphyses possèdent une structure semblable, mais plus difficilement visible, parce que le diamètre de ces filaments est plus petit.

Dans les paraphyses du *Ciliaria hirta* (Schum.) Boudier, il y a non pas une, mais deux granulations centrales, et les granulations périphériques font défaut.

Nous avons entrepris l'étude au microscope électronique d'hyphes de ces deux espèces, après fixation par le tétroxyde d'osmium à 1 % et par le permanganate de potassium à 2 %, tamponnés suivant Palade à pH 7,2, et inclusion dans l'araldite. Ces observations permettent de voir que le centre de chaque cloison est complètement perforé par un pore unique, et de retrouver contre les cloisons les granulations décrites plus haut. Chez *Peziza aurantia* une granulation centrale unique, dense après fixation par le permanganate de potassium, est appliquée contre le pore, et l'obture plus ou moins complètement; les autres granulations sont périphériques, et plus éloignées de la cloison (*fig.* 3 et 6). Chez *Ciliaria hirta*, il y a au contraire deux granulations centrales, situées de part et d'autre du pore, et les granulations périphériques font défaut. Le plus souvent l'une des granulations est appliquée contre le pore, tandis que l'autre en est quelque peu distante (*fig.* 2, 4 et 5). Dans les deux cas, il n'est pas exclu que la granulation obturant le pore puisse passer par celui-ci d'une cellule à l'autre (*fig.* 1).

Sur les photographies électroniques, les granulations sont limitées extérieurement par un liséré mince (*li*, *fig.* 1 et 4), dont nous n'avons pu déterminer s'il s'agit d'une membrane définie ou d'une simple surface interphasique. Leur taille varie, pour *Peziza aurantia*, de 0,3 à 0,5 μ environ, et le diamètre du pore ne dépasse pas 0,25 μ. Chez *Ciliaria hirta* elles sont plus grosses; elles atteignent 0,75 μ, et le pore mesure 0,5 μ. On ne peut rien dire de précis sur leur nature chimique, sinon qu'étant fortement imprégnables par le permanganate de potassium (*fig.* 1, 2, 3, 5 et 6) il se peut qu'elles soient, du moins pour partie, protéiques, et que d'autre part, sous l'action des fixateurs employés, elles prennent un tout autre aspect que les globules purement lipidiques.

Le pore des cloisons intercellulaires assure une continuité cytoplasmique entre cellules voisines : tout comme Moore et McAlear chez divers Asco- et Basidiomycètes, puis Bracker et Butler chez un *Rhizoctonia*, nous avons observé qu'il n'est pas oblitéré par un appareil synaptique, formé de deux disques accolés, comparable à celui des Floridées. Également d'accord avec ces auteurs, nous avons aussi constaté qu'il n'est pas compris entre deux « parenthesomes » (ou « pore-caps »), formations qui semblent n'exister que chez les Basidiomycètes. Toutefois, la granulation centrale, chez

*Peziza aurantia*, ou l'une des deux granulations centrales, chez *Ciliaria hirta*, peuvent le boucher.

En définitive, entre les cellules des deux Ascomycètes ici étudiés n'existent pas de « synapses » semblables à celles des Floridées. Mais d'autre part les cloisons intercellulaires ne sont pas simplement percées d'un pore, comme l'avaient vu Moore et McAlear : celui-ci est accompagné de granulations remarquables, qui sont des formations d'origine cytoplasmique, et non membranaire. Ces granulations semblent être l'indice d'un métabolisme spécial dans les extrémités des cellules, du fait, soit des échanges de cellule à cellule par les pores, soit du ralentissement de la circulation des métabolites au niveau de ceux-ci ([2]). Quand une granulation centrale obture le pore, cette circulation doit être interrompue, ou du moins fortement gênée.

Nos photographies montrent en outre des mitochondries (*m*, *fig.* 6), des globules caroténifères (*gl*, *fig.* 1, 2 et 5) ([5]) et des formations ergastoplasmiques (*er*, *fig.* 2 et 3).

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) C. E. Bracker et E. E. Butler, *Mycologia*, 55, 1963, p. 35-58.
([2]) M. Chadefaud, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 109, 1962, p. 148-156.
([3]) R. T. Moore et J. H. Mc Alear, *Amer. J. Bot.*, 49, 1962, p. 86-94.
([4]) F. et M^me^ Moreau, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 77, 1930, p. 513-517.
([5]) M^me^ P. Heim, *Rev. Myc.*, 12, 1947, p. 104-125.

*(Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Paris et Laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau.)*

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Position du* Cocculus toxicoferus *Wedd. dans le genre* Chondodendron *d'après les caractères histologiques.* Note (*) de M. **Robert Lemesle** et M^lle^ **Jacqueline Rousseau**, présentée par M. René Souèges.

Le *Cocculus toxicoferus* Wedd. se fait remarquer par la présence de brachyscléréides et de macroscléréides répandues dans la zone corticale ainsi que dans la moelle. Ces particularités se joignent aux caractères extérieurs de la feuille pour justifier le transfert de cette espèce dans le genre *Chondodendron.*

D'après les documents rassemblés dans le Traité de Perrot et Vogt [1], le *Cocculus toxicoferus* Wedd. sert accessoirement à la confection du curare du Haut Amazone. Il est répandu principalement au Nord et au Nord-Est du Pérou.

Cette Ménispermacée a été décrite par Weddel et rapportée par lui au genre *Cocculus*, d'après ses observations sur un spécimen récolté par Castelnau près de Pébas. Planchon [2] a entrepris ensuite une étude détaillée de cette plante. D'après lui, par ses feuilles, elle rappelle davantage les *Abuta* et les *Chondodendron* que les *Cocculus*. Maheu [3] affirmait que cette espèce n'est pas un *Cocculus* et qu'elle doit être rapportée au genre *Strychnopsis* Baill.

Plus récemment, Krukoff et Moldenke [4], se basant sur la forme du limbe foliaire et surtout sur le mode de nervation, retranchaient cette espèce du genre *Cocculus* et la classaient dans le genre *Chondodendron*.

La structure de la tige du *C. toxicoferus* a fait l'objet de quelques observations de Planchon [2] et de Blottière [5]. Ce dernier auteur mettait en évidence, dans la moelle, l'existence d'un petit nombre de laticifères non anastomosés, remplis d'une matière granuleuse rougeâtre; d'après ce caractère, il estimait que cette plante devait appartenir à un autre genre.

Nous décrirons la structure de la tige et de la racine du *Cocculus toxicoferus*; nos spécimens proviennent de l'échantillon de Weddel, conservé à l'Herbier du Muséum de Paris.

*Tige.* — Les coupes d'un fragment de tige de 4 mm de diamètre nous révèlent les caractères suivants : L'épiderme est formé de petites cellules isodiamétriques à forte cuticule; il est pourvu de poils tecteurs caducs et peu visibles. La zone corticale renferme de très nombreuses scléréides à paroi épaisse de 5 à 9 $\mu$, percée de canalicules circulaires. Leur section transversale se montre tantôt arrondie (15 à 20 $\mu$), tantôt elliptique (jusqu'à 30 $\mu$ de plus grand diamètre). Vues en coupes longitudinales, elles restent parfois isodiamétriques (brachyscléréides); fréquemment elles s'allongent, réalisant le type de « macroscléréides »; leur longueur peut alors atteindre 70 à 80 $\mu$ et s'élève par places jusqu'à 120 $\mu$.

A chacun des faisceaux libéroligneux toujours distincts, correspond un volumineux croissant de fibres scléreuses péricycliques auquel fait suite, en dedans, une plage de parenchyme cellulosique, laquelle appartient aussi au péricycle. Les arcs fibreux sont disposés en alternance avec des paquets de brachyscléréides lesquels se prolongent dans l'intervalle des amas libériens. Le péricycle se montre ainsi très hétérogène.

Les portions ligneuses des faisceaux restent séparées par de larges bandes de 8 à 15 rangées d'éléments à membrane peu épaisse et fortement lignifiée. Elles se composent en majeure partie de fibres scléreuses, avec quelques vaisseaux dont le calibre ne dépasse guère 40 μ.

En coupes longitudinales, les fibres du bois secondaire se font remarquer par leurs extrémités effilées, puis par la présence, sur chaque face, de ponctuations aréolées très rapprochées, de forme circulaire, à fentes obliques et croisées; il s'agit de « trachéides vraies à face interne lisse ».

La moelle, non lacuneuse, occupe près des 3/5 du diamètre total de la tige; elle se compose d'éléments globuleux ou polygonaux, à membrane mince et imprégnée de lignine. Cette moelle renferme des scléréides isolées ou groupées en paquets (*fig.* 1); leur section transversale mesure 35 à 55 μ avec une paroi épaisse de 12 à 20 μ parcourue par des canalicules simples ou ramifiés. Vues en coupes longitudinales, ces scléréides se montrent parfois isodiamétriques (brachyscléréides); mais elles s'allongent souvent plus ou moins, évoluant vers la « macroscléréide »; leur longueur peut alors atteindre le triple et même le quadruple de leur largeur (*fig.* 2).

*Racine.* — La structure de la racine se distingue surtout par l'homogénéité du péricycle, constitué exclusivement de scléréides, et par l'asymétrie du corps ligneux. Les faisceaux du bois secondaire, séparés par des lames de parenchyme sclérifié, se composent principalement de trachéides semblables à celles de la tige, auxquelles se joignent des vaisseaux clairsemés. A quelque distance de leur pointe interne, certains faisceaux fibrovasculaires se bifurquent vers l'extérieur en deux ou trois bandes, lesquelles se subdivisent parfois dans la région externe.

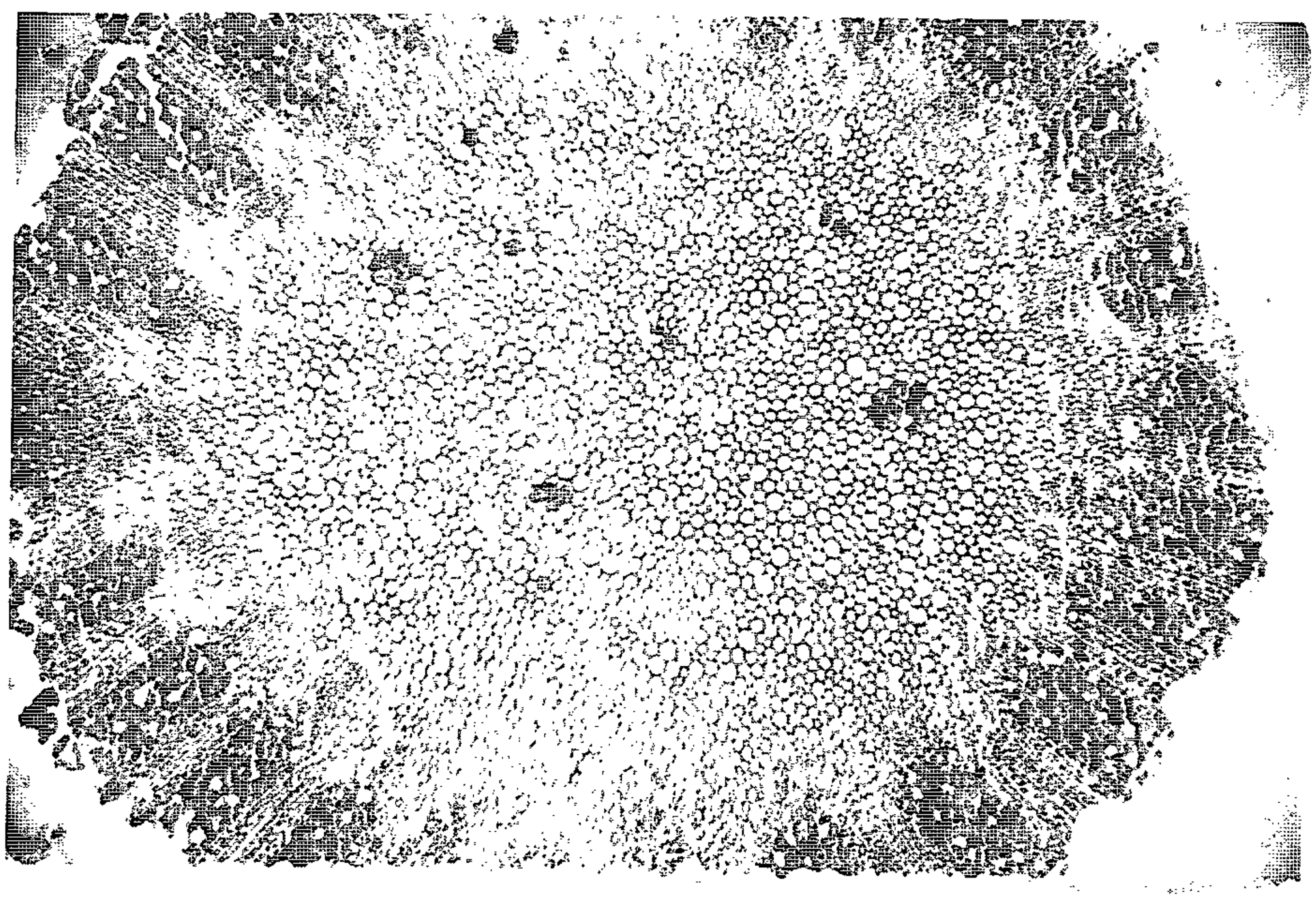
Volkens [6] désignait sous le terme de « trachéides » les éléments fibreux des faisceaux ligneux de la tige du *Cocculus Leæba* DC. Plus tard, l'existence de fibres à ponctuations aréolées a été mise en évidence par Morini [7], puis par Beauquesne [8] dans le bois secondaire de la racine de cette même espèce, pour laquelle on adopte désormais la dénomination de *C. pendulus* Diels.

D'après nos observations, de telles trachéides se montrent fort nombreuses dans les portions ligneuses des faisceaux des tiges de plusieurs autres espèces du même genre : *C. trilobus* DC., *C. villosus* DC., *C. hirsutus* Druce, *C. Thunbergii* DC., *C. ovalifolius* DC., *C. laurifolius* DC., *C. japonicus* DC., *C. carolinus* DC.

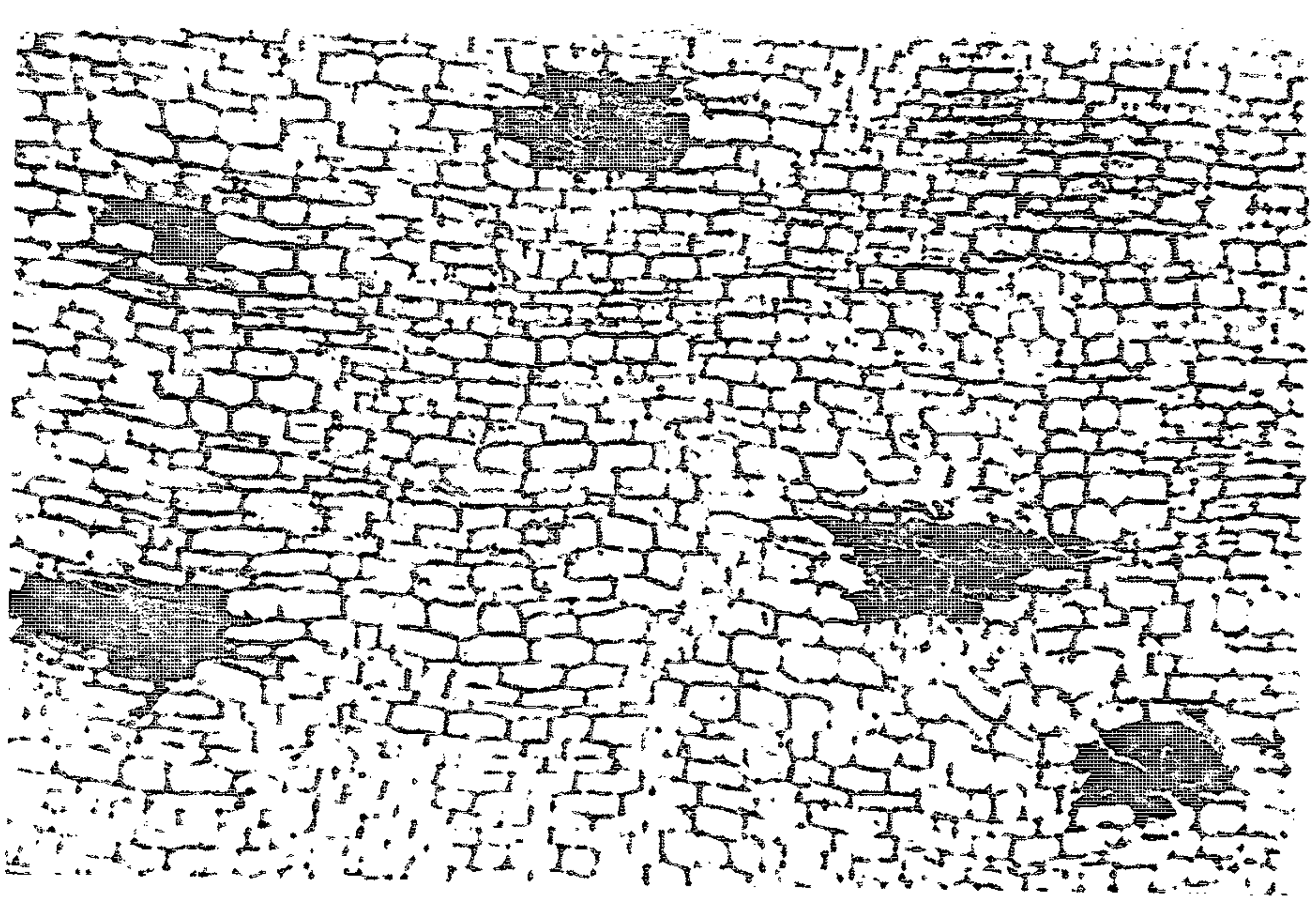
Par contre, le *C. toxicoferus* se distingue par la présence de scléréides à l'intérieur de la moelle de la tige. Cette particularité ne se retrouve chez

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

*Cocculus toxicoferus.* — 1, coupe transversale; 2, coupe longitudinale; 3, *Chondodendron platyphyllum*; 4, *Abuta rufescens* (coupes longitudinales).



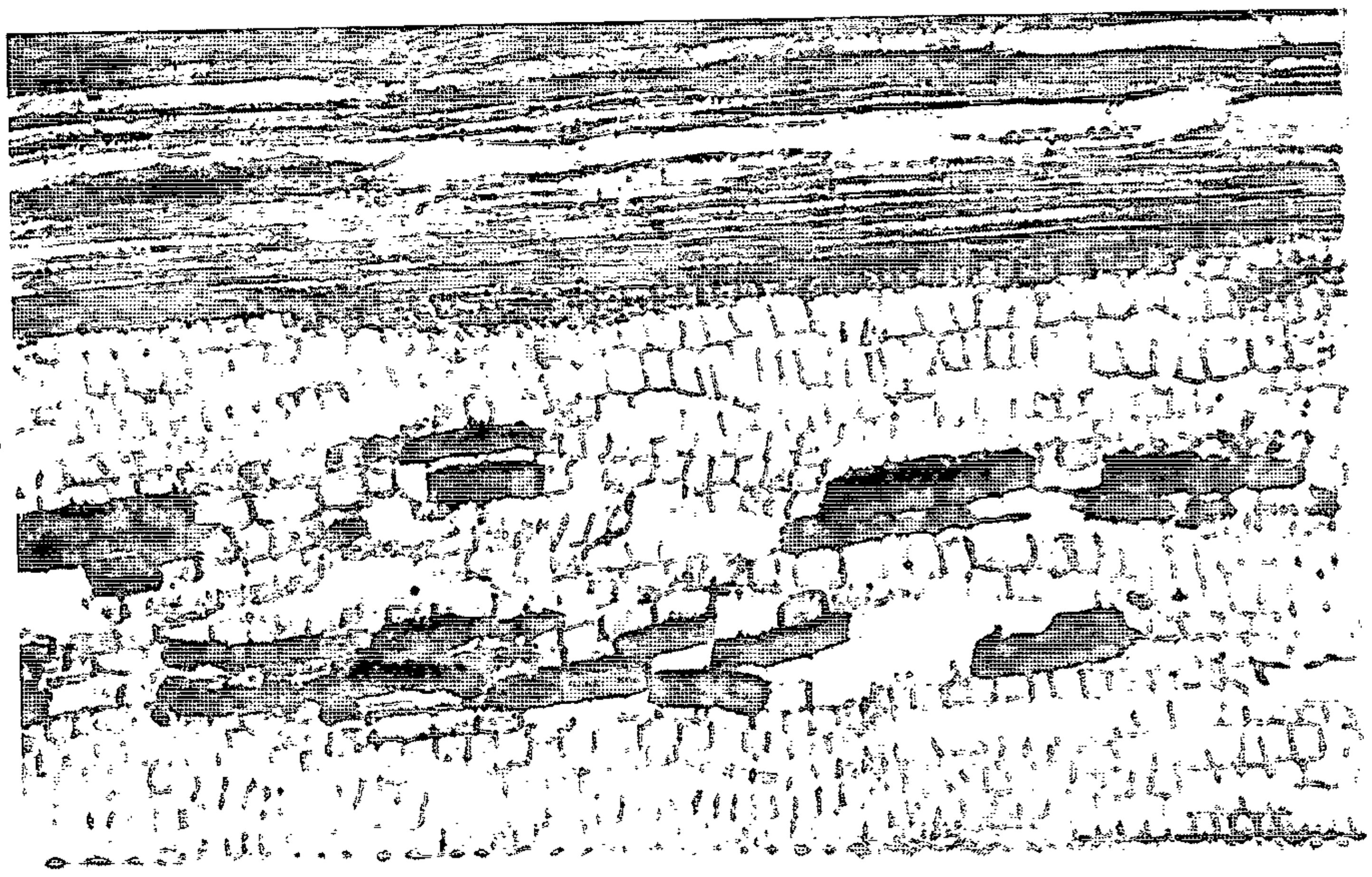
1



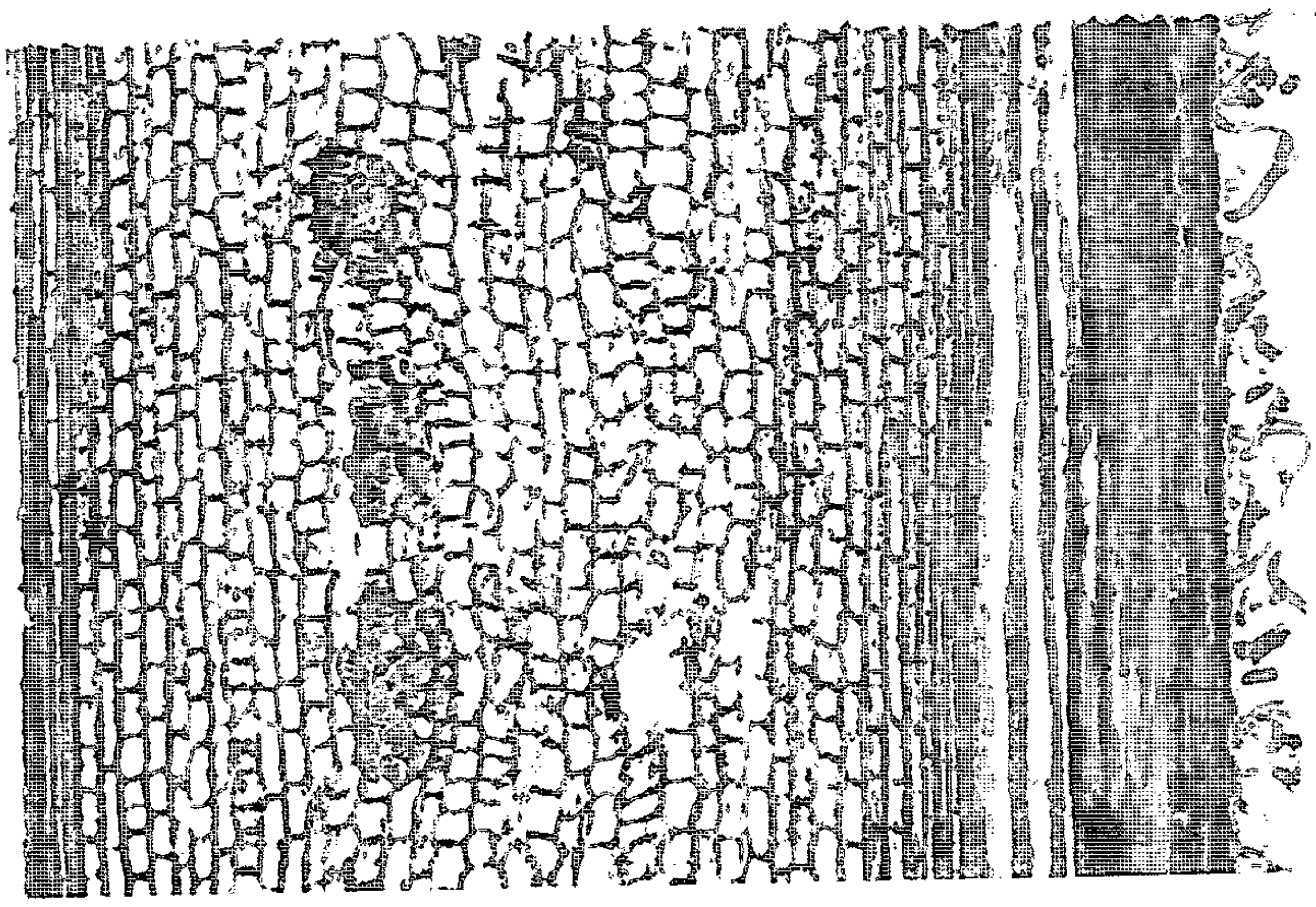
2

Planche II.

3



4



aucune des autres espèces examinées. Par cet important caractère, il rappelle davantage les genres *Chondodendron* et *Abuta.*

L'existence de cellules scléreuses a déjà été signalée par Fluckiger (9) dans la moelle de la tige du *Chondodendron tomentosum* Ruiz. et Pav., puis par Blottière (5) chez cette même espèce ainsi que dans la moelle des tiges de l'*Abuta rufescens* Aubl. et de l'*A. amara* Aubl.

Nous nous occuperons d'abord du *Chondodendron,* dont cinq espèces sur huit, d'après Paris (10), entrent dans la préparation des curares.

Le *Ch. platyphyllum* Miers constitue la principale source de l'isochondodendrine dont les propriétés ont été étudiées par Lauriat (11). La moelle de la tige de cette espèce se fait remarquer par l'abondance des paquets de macroscléréides et de brachyscléréides, à paroi parfois épaisse de 20 μ (*fig.* 3). La moelle du *Ch. polyanthum* Diels renferme aussi de nombreuses scléréides; ici, ce sont les brachyscléréides qui prédominent. Chez le *Ch. limaciifolium* Moldenke, on constate la présence de brachyscléréides et de macroscléréides, isolées ou groupées en petits amas clairsemés.

Examinons maintenant l'*Abuta rufescens* Aubl. dont les tiges et les racines sont employées comme toniques amers, et l'*A. Imene* Eichl. qui intervient dans la préparation du curare du Haut Amazone. Les paquets de cellules scléreuses répandus dans toute l'étendue de la moelle de la tige, chez la première espèce, se composent exclusivement de brachyscléréides à paroi dont l'épaisseur peut s'élever jusqu'à 22 μ (*fig.* 4). Chez l'*A. Imene,* du Brésil, on ne rencontre que des brachyscléréides groupées en amas assez écartés, parfois en nodules volumineux semblables à ceux qu'on observe dans les poires pierreuses.

Le *Cocculus toxicoferus* se rapproche ainsi sensiblement des genres *Chondodendron* et *Abuta;* par la fréquence des paquets de brachyscléréides et de macroscléréides à l'intérieur de la moelle, il est particulièrement comparable au *Ch. platyphyllum.*

D'autre part, le grand nombre de scléréides dans la zone corticale distingue le *Cocculus toxicoferus* des autres espèces de ce genre chez lesquelles nous n'avons observé aucun élément de cette nature; dans la plupart de celles que nous avons examinées, l'écorce reste parenchymateuse. A ce point de vue, il rappelle le *Chondodendron platyphyllum* Miers, le *Ch. polyanthum* Diels ainsi que le *Ch. microphyllum* Moldenke, dont l'écorce se montre très riche en scléréides; il ressemble principalement au *Ch. candicans* Sandw., remarquable par l'abondance des brachyscléréides et des macroscléréides dans toute l'étendue de la zone corticale.

*Conclusions.* — La présence de ces nombreuses brachyscléréides et macroscléréides à l'intérieur de la moelle ainsi que dans l'écorce du *Cocculus toxicoferus* Wedd., confirme l'opinion de Krukoff et Moldenke (4) basée sur la morphologie externe du limbe foliaire, pour le transfert de cette espèce dans le genre *Chondodendron;* ces considérations histologiques

justifient l'adoption par ces auteurs du nom *Chondodendron toxicoferum* Krukoff et Moldenke, lequel doit être substitué à la dénomination précédente.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) E. Perrot et E. Vogt, *Poisons des flèches et poisons d'épreuve*, Vigot, Paris, 1913.
(2) G. Planchon, *J. Pharm. et Chim.*, 1880, p. 18.
(3) J. Maheu, *J. Bot.*, 16, 1902, p. 369.
(4) B. A. Krukoff et H. N. Moldenke, *Brittonia*, 3, 1939, p. 338.
(5) R. Blottière, *Ét. anatomique des Ménispermacées* (*Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1886).
(6) G. Volkens, *Die Flora der ægyptisch-arabischen Wüste auf Grundlage anatomisch-physiologischer Forsuchungen* (*Diss.*, Berlin, 1887).
(7) F. Morini, *Mém. r. Accad. Sc., Bologna*, 10, 1902, p. 655.
(8) L. Beauquesne, *Recherches sur quelques Ménispermacées médicinales des genres* Tinospora *et* Cocculus (*Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1937).
(9) F. A. Fluckiger et D. Hanbury, *Hist. des drogues d'origine végétale* (traduit par J. L. de Lanessan), 1878.
(10) R. Paris, *Ann. Pharm. fr.*, 1949, p. 346.
(11) J. Lauriat, *L'isochondodendrine* (*Thèse Doct. Méd.*, Paris, 1951).

(*Laboratoire de Botanique et d'Anatomie pathologique de l'École nationale de Médecine et de Pharmacie de Poitiers.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de chitine dans les membranes squelettiques de deux espèces d'Algues brunes* : Dictyota dichotoma (*Lamour*) *et* Dilophus spiralis (*Mont.*). Note (*) de M. **Marcel Quillet**, présentée par M. Roger Heim.

Une fine couche de chitine a été décelée sur les parois externes et internes des membranes cellulosiques de deux espèces d'Algues brunes : non seulement par la coloration de Wisselingh, nettement positive sur un matériel débarrassé de sa gangue glucidique, mais surtout par une technique qui isole et caractérise chimiquement la glucosamine extraite des membranes.

Les membranes squelettiques des Algues brunes ne forment qu'une partie assez faible du poids sec des thalles (7 % à peine, chez *Dictyota dichotoma*). Elles sont constituées en majeure partie d'une cellulose banale, à l'état microcristallin; mais celle-ci est imprégnée et enrobée par des masses amorphes et très hydrophiles, quatre à cinq fois supérieures en quantité, d'algine et de fucoïdine qui en défendent l'approche. Tenter de rechercher de fines couches de chitine sur de telles parois soit par coloration spécifique, soit par hydrolyse et caractérisation de la glucosamine, pouvait paraître une entreprise sans grande chance de succès.

*Dictyota dichotoma* et *Dilophus spiralis* nous ont permis cependant de réussir et de caractériser sans ambiguïté cette substance azotée : grâce à leur relative pauvreté en gangue glucidique gênante, grâce aussi à la minceur des thalles composés l'un et l'autre de trois assises de cellules superposées, dont la moyenne, faite de gros éléments, permettait une observation microscopique assez aisée.

Ainsi, par la présence dans les membranes de ces algues de cette substance caractéristique, dont l'intérêt physiologique est indéniable, se confirmait chimiquement la parenté des grands groupes des Thallophytes : Rhodophytes ([1]), Phéophytes et Mycophytes plus ou moins affines au monde des Bactéries, qui tous produisent des polyhexosamines.

Le matériel utilisé : 4 à 500 g de chacune des deux espèces fut récolté en juillet et octobre 1963 dans les flaques à mi-marée, sur les côtes avoisinant le Laboratoire maritime de Dinard. Les thalles étaient jeunes et de ce fait relativement propres. Après un tri rigoureux éliminant les bases toujours suspectes et les brins parasités ou portant quelque épiphyte, ils étaient fixés dans l'alcool bouillant.

Par une technique ressemblant à celle que nous avons récemment décrite à propos des Algues rouges et avec plus de soin encore, ils furent épuisés pendant de longues semaines dans une série de traitements dont l'efficacité fut contrôlée sous le microscope : Une série d'épuisements par du benzène bouillant, par des alcools éthyliques de titre décroissant, par l'eau froide et chaude; une digestion prolongée dans HCl à 2 % froid, suivi

d'épuisements dans $HNaCO_3$ dilué et l'eau bouillante pour éliminer l'algine et la fucoïdine; enfin, après un contact de plusieurs jours dans l'hypochlorite de soude à 10 %, froid, de très abondants lavages dans l'eau pure pour éliminer le reste azoté du contenu cytoplasmique et les plasmodesmes.

Chaque opération était l'occasion d'un triage manuel minutieux de plus en plus efficace à mesure qu'augmentait la transparence des thalles. La préoccupation majeure étant de ne laisser passer aucun brin qu'aurait pu souiller un Bryophyte microscopique ou un Champignon parasite dont les membranes chitineuses, elles aussi, auraient pu fausser nos conclusions: la moindre opacité était rejetée au risque de perdre ainsi certains éléments simplement fructifiés.

Chacune des deux espèces nous a fourni, au terme de ces purifications 5 à 6 g de membranes parfaitement blanches après déshydratation dans l'alcool absolu et dans l'éther, incolores et transparentes dans l'eau. Elles étaient faites surtout de cellulose, mais 3 à 3,5 % de chitine s'y adjoignaient, que nos traitements trop peu aggressifs pour elle avaient laissés intacts.

Cette chitine est très résistante aux agents chimiques, beaucoup plus que la cellulose : ce qui permet de détruire complètement celle-ci dans une attaque brutale par de l'acide fort et d'isoler ainsi, sinon la chitine elle-même, du moins ses produits d'hydrolyse.

Nous avons donc traité les membranes pendant 4 h 30 mn dans HCl à 50 % bouillant. Dans l'hydrolysat les glucides sont transformés en furfural ou en résines furaniques faciles à éliminer. Des acides aminés apparaissent, mais en quantité infime qui atteste l'efficacité des purifications préparatoires; ils sont peu gênants, car leur place sur les chromatogrammes et l'absence de pouvoir réducteur empêchent qu'on les confonde avec le chlorhydrate de glucosamine.

La majeure partie du contenu soluble de l'hydrolysat est constitué par le chlorhydrate de glucosamine et par les produits qui en dérivent notamment les *glucosimines* que nous n'avions pas encore identifiées dans nos précédentes recherches. Elles sont aussi caractéristiques que la glucosamine elle-même et elles sont représentées en plus grande quantité.

Pour séparer ces corps on utilise la chromatographie sur papier avec le mélange classique butanol-acide acétique-eau (4/1/5) pour solvant.

Le chlorhydrate de glucosamine est caractérisé sans ambiguïté, en comparaison avec un témoin issu de carapaces de homard : par sa vitesse de migration ($R_f$); par sa réaction violette avec la ninhydrine caractérisant sa fonction amine; enfin par la réduction du nitrate d'argent ammoniacal qui manifeste sa fonction aldéhyde.

Les imines qui résultent de la condensation en milieu acide d'un radical aminé et d'un radical aldéhyde peuvent se former soit entre radicaux contigus d'une même molécule de glucosamine, soit entre des radicaux provenant de deux molécules voisines. Nous avons vérifié que ces glucos-

imines se produisaient effectivement à partir du *chlorhydrate* de glucosamine traité pendant plusieurs heures dans HCl à 50 %, bouillant : il est normal qu'il s'en trouve dans nos hydrolysats si nous y traitons de la chitine. Nous avons donc cherché à avoir des témoins purs : ils s'obtiennent très facilement en retenant la glucosamine du chlorhydrate sur une résine cathionique forte (amberlite IR 50) et en éluant par HCl à 2,5 % : le radical $—NH_2$ libéré se fixe instantanément sur le radical —CHO le plus proche; on obtient généralement l'imine interne et celle issue de la condensation de deux molécules.

Ces imines ne donnent qu'une réaction violette avec la ninhydrine; elles sont peu ou non réductrices et ne peuvent se révéler immédiatement sur les chromatogrammes par le nitrate d'argent ammoniacal en même temps que le chlorhydrate de glucosamine. Elles apparaissent après quelques heures, à la lumière, donnant alors d'intenses taches noires d'argent réduit : la liaison imine, instable en milieu alcalin s'est ouverte lentement ainsi, libérant son radical aldéhydique.

Comparées aux imines préparées à partir de chitine de homard, celles issues des membranes de nos algues migrent et réagissent exactement de même façon.

Tous ces produits d'hydrolyse ne peuvent donc laisser aucun doute sur l'existence de chitine dans les membranes des Algues brunes, et comme il n'y a plus que très peu de protéides résiduels dans notre matériel, il n'est pas illégitime d'en estimer la teneur approximative par un dosage d'azote. Toutes corrections apportées, le taux de 3 à 3,5 % de chitine acétylée peut être considéré comme une évaluation minimale.

Nous avons cherché à situer cette chitine dans les membranes purifiées et réhydratées. Celles-ci se colorent en violet par la technique de Wisselingh. Un séjour de quelques instants dans $CaCl_2$ à 2 % doit cependant insolubiliser le peu de mucilage qui colle encore les cellules pour éviter leur éparpillement dans la potasse. Il est inutile aussi de prolonger le séjour à 140° au-delà de quelques minutes puisque la chitine mise à nu et peu épaisse est facilement désacétylée.

Au microscope, on constate aisément dans les cellules centrales que seules se colorent de fines couches sur chaque paroi interne et externe de la membrane cellulosique. Ceci aussi bien chez *Dictyota dichotoma* que chez *Dilophus spiralis*. C'était déjà ce que nous avions observé chez *Ceramium rubrum* et *Lomentaria articulata*.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2903.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Paris.*)

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Radiodestruction des testicules suivie de régénération chez la Planaire* Dugesia lugubris. Note (*) de M^me **Barbara Fedecka-Bruner**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une méthode d'irradiation utilisant des rayons X peu pénétrants a permis d'obtenir la destruction totale et sélective des testicules situés dans la région dorsale du corps. Les gonades se régénèrent ensuite en deux à trois semaines à partir de néoblastes, qui viennent de la région ventrale et qui migrent le long des faisceaux musculaires.

Des recherches en cours m'ont suggéré que les testicules jouent un rôle dans la régénération de l'appareil copulateur des Planaires. Il m'a donc paru intéressant de chercher à mettre au point un procédé permettant la destruction sélective des testicules.

La castration des Planaires a déjà été tentée par quelques auteurs, notamment par Vandel [1]. La localisation des ovaires juste en arrière du cerveau rend aisée l'ablation de ces gonades. Par contre, la destruction des testicules est difficile. En effet ces organes sont nombreux et répartis très largement dans le corps de l'animal. La dégénérescence des testicules n'a, jusqu'ici, été obtenue que par des méthodes indirectes. Ainsi Vandel utilise l'action du jeûne et de températures élevées qui provoquent la régression des testicules. Il est évident que ces procédés n'exercent pas une action sélective, localisée aux gonades, mais produisent des perturbations physiologiques importantes chez l'animal.

Matériel et méthodes. — J'ai utilisé la Planaire *Dugesia lugubris* qui présente un certain nombre d'avantages. En particulier les testicules sont localisés chez cette espèce dans la région dorsale tout à fait superficielle du parenchyme.

La destruction aux rayons X des testicules a pu être obtenue par une irradiation superficielle de la surface dorsale du corps de l'animal. J'ai employé un tube Machlett AEG 50 fonctionnant sous une tension de 7 kV et à une intensité de 15 mA sans filtration additionnelle. Dans ces conditions, le débit est de 500 r/mn pour une distance source-cible de 10 cm et la couche demi-absorbante est de quelques dixièmes de millimètre d'eau. Le rayonnement est, par conséquent, peu pénétrant et seuls les tissus superficiels de la Planaire sont soumis à l'irradiation. Les animaux sont anesthésiés au sulfate de nicotine. Une dose de 1000 r a été administrée à 60 animaux. Les résultats ont été étudiés à différents intervalles de temps après l'irradiation. Le fixateur employé est le liquide de Bouin. Les coupes, de 5 $\mu$ d'épaisseur, sont colorées à l'hématoxyline-éosine.

Résultats. — A la suite de l'irradiation dont les caractéristiques viennent d'être indiquées, on assiste à la dégénérescence progressive des testicules. Ultérieurement, ces organes régénèrent.

1. *Processus de radiodestruction des testicules.* — Les premières altérations des gonades s'observent vers le 5e jour qui suit l'irradiation. Elles apparaissent tout d'abord au niveau des spermatocytes. Les mitoses aberrantes sont nombreuses, les cellules s'agglomèrent et se vacuolisent, tandis que les noyaux montrent les différents stades de la pycnose.

Un peu plus tard les testicules se désagrègent et perdent leur structure. L'épithélium germinatif formé par les spermatogonies devient discontinu. Les gonies se dispersent dans le mésenchyme entourant les testicules et entrent en pycnose.

Les spermatides et les spermatozoïdes conservent plus longtemps un aspect normal. Vers le 10e jour après l'irradiation, les radiolésions sont les plus intenses et généralisées. Les faisceaux de spermatides et de spermatozoïdes perdent leur structure ordonnée, les cellules se séparent les unes des autres puis dégénèrent (*fig.* 2 et 3).

Lorsque ces processus dégénératifs sont achevés, les testicules sont totalement détruits. A leur emplacement ne subsiste qu'une cavité contenant des débris cellulaires (*fig.* 3). De tels débris s'observent également dans le parenchyme avoisinant par suite de la désagrégation de la gonade.

L'irradiation de la surface dorsale de la Planaire dans de telles conditions expérimentales exerce donc une action nécrosante qui présente trois caractéristiques :

*a.* Pour la dose de rayonnement peu pénétrant utilisée, l'irradiation n'affecte que la partie superficielle du corps contenant les testicules. De plus, seuls ces derniers subissent des radiolésions cellulaires irréversibles se traduisant par des pycnoses. Les cellules du parenchyme et de l'épiderme dorsal restent intactes. Les testicules sont donc particulièrement radiosensibles.

*b.* Les catégories cellulaires de la lignée germinale mâle manifestent des vitesses différentes d'apparition des radiolésions. Les spermatocytes sont atteints les premiers, ce qui est vraisemblablement en rapport avec leur activité mitotique. Les éléments terminaux de la spermatogenèse, spermatides et spermatozoïdes, sont les derniers à être détruits.

*c.* La destruction des testicules est totale et les débris cellulaires sont éliminés vers le 15e jour suivant l'irradiation.

La technique utilisée est donc très sélective et permet d'obtenir une véritable castration de la Planaire sans endommager l'ensemble de l'orga-

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Testicules normaux (tn).
Fig. 2 et 3. — Dégénérescence des testicules irradiés (dt), 8 à 10 jours après l'irradiation.
Fig. 4. — Début de la régénération d'un testicule, 13 jours après l'irradiation : amas de néoblastes (AN).
Fig. 5. — Mitoses dans le jeune testicule en régénération (Mjt).
Fig. 6. — Testicules régénérés (tr), 21 jours après l'irradiation.

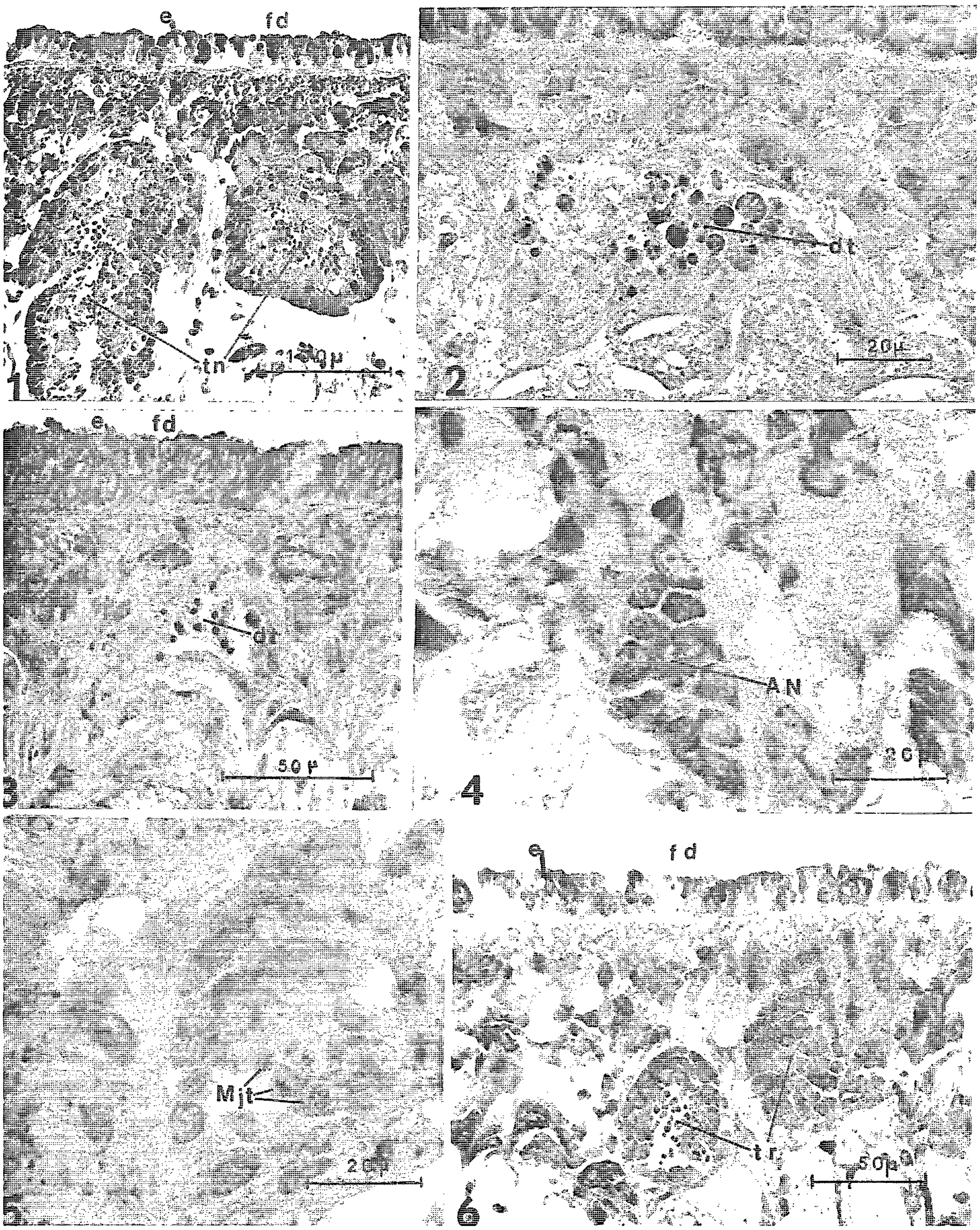

e
fd
tn
1
dt
20 µ
2
e
fd
dt
50 µ
3
AN
4
Mjt
5
e
fd
tr
50 µ
6

PLANCHE II

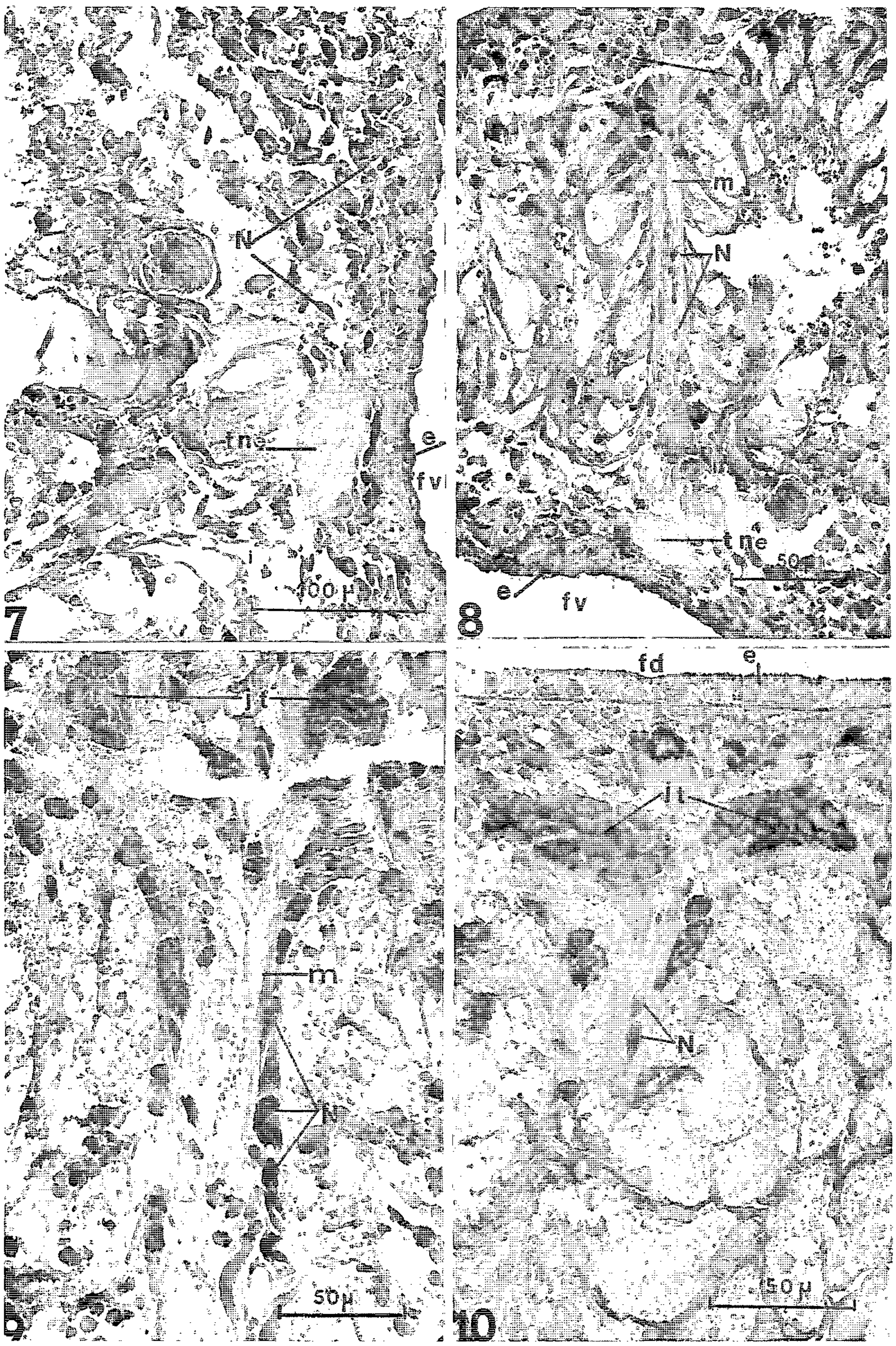


Fig. 7. — Apparition massive des néoblastes (N) dans la zone médiane ventrale, au voisinage des troncs nerveux (tne), 10 jours après l'irradiation.

Fig. 8, 9 et 10. — Migration ventro-dorsale des néoblastes le long des faisceaux musculaires (m).

e, épiderme; fd, face dorsale; fv, face ventrale; jt, jeune testicule.

nisme. Par ailleurs cette castration, bien que totale, n'est pas définitive. J'ai en effet observé la régénération des testicules.

2. *Régénération des testicules suivant la radiodestruction.* — Les processus de régénération débutent généralement peu de temps après la radiodestruction des testicules, parfois même avant que les débris cellulaires soient totalement éliminés (*fig.* 8).

La régénération s'amorce par une accumulation de néoblastes dans la région ventrale de la Planaire (*fig.* 7). Les cellules de régénération se rassemblent, en particulier autour des deux troncs nerveux et entre ces derniers. Ensuite les néoblastes migrent vers la surface dorsale du corps. La migration s'effectue surtout le long des fibres musculaires (*fig.* 8-10). Les cellules de régénération atteignent l'emplacement des testicules nécrosés et résorbés. Elles s'organisent en petits amas (*fig.* 4) et se transforment en cellules germinales. Dans un premier stade, les groupes cellulaires ainsi formés sont compacts, ne forment pas de lumière centrale et ressemblent ainsi à des testicules jeunes (*fig.* 9 et 10).

Ces amas sont le siège de nombreuses divisions cellulaires (*fig.* 5). Ils évoluent ainsi progressivement en testicules mûrs où l'on peut reconnaître les différents stades de la spermatogenèse (*fig.* 6). L'épithélium germinatif est constitué de spermatogonies. Les spermatocytes se divisent activement et donnent naissance à des spermatides puis à des spermatozoïdes dont l'aspect est parfaitement normal.

La chronologie de la régénération après la radiodestruction des testicules varie avec le niveau du corps considéré. Les gonades régénèrent tout d'abord dans la partie antérieure du corps et spécialement dans la zone prépharyngienne, vers le 15$^{e}$ jour qui suit l'irradiation. Les autres testicules régénèrent avec un délai qui est d'autant plus long qu'ils sont situés plus caudalement. Ainsi les premiers testicules régénérés dans la région antérieure arrivent à maturité entre le 25$^{e}$ et le 30$^{e}$ jour suivant l'irradiation, alors que ceux de la région postérieure ont un retard de plusieurs jours.

Conclusions. — Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de castrer la Planaire *Dugesia lugubris* par une irradiation peu pénétrante. La destruction totale des testicules est suivie par une régénération parfaite. Vandel ([1]) a déjà obtenu la régénération des testicules à partir de fragments de Planaire dépourvus de gonades. Toutefois la régénération décrite par cet auteur est très lente et même après 4 à 5 mois est souvent incomplète.

La méthode que j'ai utilisée permet d'observer une régénération beaucoup plus rapide et toujours complète, ce qui peut s'expliquer par la diffé-

rence entre l'état physiologique d'une Planaire adulte sexuellement mûre et celui d'un petit fragment obtenu par une amputation.

Dubois ([2]) a montré qu'une blessure franche est nécessaire pour provoquer un appel des néoblastes du corps de la Planaire. Mes résultats permettent d'ajouter qu'une lésion interne, en l'occurrence la dégénérescence des testicules irradiés, est également capable de mobiliser et de faire migrer les néoblastes. Il est possible que ce fait soit explicable par la proximité entre les testicules et les néoblastes ventraux et la faible amplitude de la migration nécessaire pour la régénération.

Enfin mes expériences confirment que la lignée germinale n'est pas reconstituée au cours de la régénération par une catégorie cellulaire spéciale [([1]), ([3])]. Cette régénération est assurée par les néoblastes dont la totipotence est une fois de plus mise en évidence ([4]).

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) A. Vandel, *Bull. Biol.*, 55, 1921, p. 343-518.

([2]) F. Dubois, *Bull. Biol.*, 83, 1949, p. 213-283.

([3]) M. Prenant, *Arch. Morph. exper. génér.*, 5, 1922, p. 111-797.

([4]) Ét. Wolff, in *Regeneration*, 20th Growth Symposium, The Ronald Press Company, 1962, p. 53-84.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France* et *Institut d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du C. N. R. S.*)

ENTOMOLOGIE. — *L'essaimage d'*Allognathotermes hypogeus *Silv.* (Isoptera, Termitidæ). Note (*) de M. **Charles Noirot** et Mme **Paulette Bodot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les ailés, issus de termitières entièrement souterraines, sortent de quelques orifices ouverts à la surface du sol, et se rassemblent en vols denses autour de la cime des arbres. Les couples se forment sur les feuilles et les branches, et la femelle reprend son vol, emportant le mâle agrippé sous son abdomen, les ailes repliées tournées vers l'avant de sa compagne. Après l'atterrissage, le couple perd ses ailes et procède à la promenade nuptiale habituelle.

Nos observations ont été faites dans la partie nord de la savane de Dabou (Côte-d'Ivoire), savane herbeuse où arbres et arbustes sont très rares (environ un à l'hectare). Les nids d'*Allognathotermes hypogeus*, très fréquents, sont entièrement souterrains; rien ne décèle leur présence en surface.

Nous avons eu la chance d'assister à l'essaimage deux années consécutives, le 19 avril 1962 et le 20 mai 1963, c'est-à-dire tout à fait au début de la grande saison des pluies (en 1963, les pluies étaient en retard par rapport à l'année précédente, ce qui explique sans doute l'essaimage plus tardif).

1. *Conditions météorologiques.* — En 1962, il était tombé, pendant la nuit précédente, une pluie modérée qui cessait à 8 h 30 m. La sortie des ailés commençait à 10 h 15 m, sous un ciel très nuageux; la température était de 23°, l'hygrométrie élevée, proche de 90 %. Il y avait un très léger vent de Nord - Nord-Ouest. La veille, il était tombé 67,6 mm d'eau. Les sorties étaient terminées à 11 h, mais on observait encore de nombreux ailés en vol à 11 h 40 m, à la fin de nos observations; la température atteignait alors 25°, l'hygrométrie ne dépassait pas 80 %.

En 1963, l'essaimage lui-même s'est produit *sous* la pluie, entre 9 h et 9 h 30 m. La pluie avait commencé de tomber à 7 h 30 m. La température était de 20°, le degré hygrométrique proche de la saturation. Le vent était nul. La hauteur d'eau tombée la veille était de 33,3 mm.

2. *Description de l'essaimage.* — Les ailés s'échappent de trous ouverts à la surface du sol, orifices circulaires d'un diamètre de 5 à 7 mm. De nombreux ouvriers se tiennent sur le sol, jusqu'à une vingtaine de centimètres de ces trous, à peu près immobiles. Les soldats sont très rares, souvent absents. Il y a plusieurs orifices pour une même termitière; dans un cas bien observé, nous en avons vu quatre, distants au maximum de 80 cm. La sortie dure moins de 45 mn. Une demi-heure après, les ouvriers ont réintégré le nid et les orifices sont bouchés.

Les ailés sortent à la verticale, isolément ou groupés par deux ou trois, comme poussés de l'intérieur. Ils s'envolent aussitôt, mais se posent souvent

sur les herbes proches avant de prendre leur essor. Le vol est soutenu, assez régulier, et les imagos s'élèvent très vite à plusieurs mètres de hauteur. Nous les avons vus souvent se diriger contre le vent, sans pouvoir affirmer qu'il s'agit d'un fait général.

En réalité, les essaimants se dirigent vers la *cime des arbres* et on les voit bientôt former des rassemblements très denses, comptant plusieurs dizaines de milliers d'individus qui tourbillonnent près de la cime, du côté opposé au vent. Ces rassemblements se font auprès de tous les arbres et nous les avons notamment observés sur des Palmiers à huile (*Elæis guineensis*) et des *Sarcocephalus*.

De temps à autre, on voit des individus s'éloigner d'un vol lourd et régulier, perdre peu à peu de l'altitude et finalement atterrir. Il s'agit, en réalité, de *couples* : la femelle, un peu plus grosse que le mâle, est seule à voler; son conjoint se tient accroché en sous elle, la tête proche des derniers segments abdominaux de sa compagne, les ailes immobiles tournées vers l'avant de celle-ci.

La formation des couples est difficile à observer au sommet des arbres; nous avons pu la voir sur un arbuste ne dépassant pas 4 m de hauteur : il ne paraît pas y avoir d'appariement en vol; après avoir longuement tourbillonné, les ailés se posent sur les feuilles et les branches et c'est là que les couples se forment. Aussitôt le mâle s'accroche à la femelle qui prend son vol et l'emporte.

Dès que le couple est posé à terre, la promenade nuptiale habituelle commence; le mâle se place derrière la femelle et les ailes tombent très vite, souvent celles de la femelle en premier. Le « tandem » se déplace rapidement, le mâle mordille l'extrémité abdominale de la femelle et souvent même la garde serrée entre ses mandibules.

3. *Discussion.* — Cet essaimage présente plusieurs particularités très remarquables. Le seul cas comparable est celui de *Pseudacanthotermes militaris* où l'on a vu [1] les femelles au vol transportant leur mâle désailé sous leur abdomen, mais la formation des couples, qui doit se faire à grande hauteur, n'a pu être observée. Le comportement le plus particulier des ailés d'*A. hypogeus* est le fait qu'ils se rassemblent autour du sommet des arbres. A vrai dire, de nombreux Insectes sont également attirés, au moins à certaines étapes de leur cycle, par des objets élevés, se détachant au-dessus de l'horizon. Ce comportement, nommé par Schneider [2] *hypsotaxie*, a été bien analysé chez le Hanneton [[2], [3]], mais il est intéressant de noter que les essaimants de certaines Fourmis le présentent de façon très nette [[4], [5]], comme Forel [6] l'avait déjà observé.

Dans le cas des Fourmis comme des Termites, l'essaimage se traduit d'abord par la *dispersion* des ailés, l'interattraction ayant momentanément disparue. Le *rassemblement* des essaimants auprès de points particuliers (objet en relief) favorise évidemment la formation des couples.

Chez *A. hypogeus*, l'essaimage se produit *simultanément* pour un très grand nombre de nids et un rassemblement à la cime d'un arbre groupe des individus venant de nombreuses termitières différentes (les colonies de cette espèce ne sont pas très populeuses et ne fournissent guère à chaque essaimage que quelques centaines d'ailés). Ce comportement favorise donc les croisements entre colonies différentes, alors que, chez d'autres espèces de Termites, l' « inbreeding » paraît être la règle.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) P.-P. GRASSÉ et CH. NOIROT, *Ann. Sc. Nat., Zool., Biol. Anim.*, 13, 1951, p. 291-342.
(2) F. SCHNEIDER, *Mittl. Schweiz. Ent. Gesel.*, 25, 1952, p. 269-340.
(3) A. COUTURIER et P. ROBERT, *Ann. Epiph.*, 6, 1955, p. 19-60.
(4) J. A. CHAPMAN, *Pan. Pacific Entom.*, 30, 1954, p. 93-102.
(5) J. A. CHAPMAN, *The Canad. Entom.*, 89, 1957, p. 389-395.
(6) A. FOREL, *Nouv. Mém. Soc. Helv. Sc. Nat.*, 26, 1874, 447 pages.

(*Université d'Abidjan,
École des Sciences, Côte-d'Ivoire.*)

PROTISTOLOGIE. — *Observations complémentaires sur la structure des flagelles d'*Entosiphon sulcatum *(Duj.) Stein, Flagellé Euglénien.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Mignot**, transmise par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Un premier examen au microscope électronique de coupes ultra-fines d'*Entosiphon sulcatum* nous a permis de montrer que cet Euglénien possédait deux flagelles inégaux, et nous avons, dans une Note précédente [1], attiré, plus particulièrement, l'attention sur l'important développement du matériel intraflagellaire du flagelle récurrent. Nous complétons ici nos observations sur le flagelle et sur cette structure particulière.

Nous envisagerons donc successivement l'étude des grains basaux, celle de la zone de transition, puis celle du flagelle proprement dit avec ses formations annexes : mastigonèmes et substance fibreuse interne.

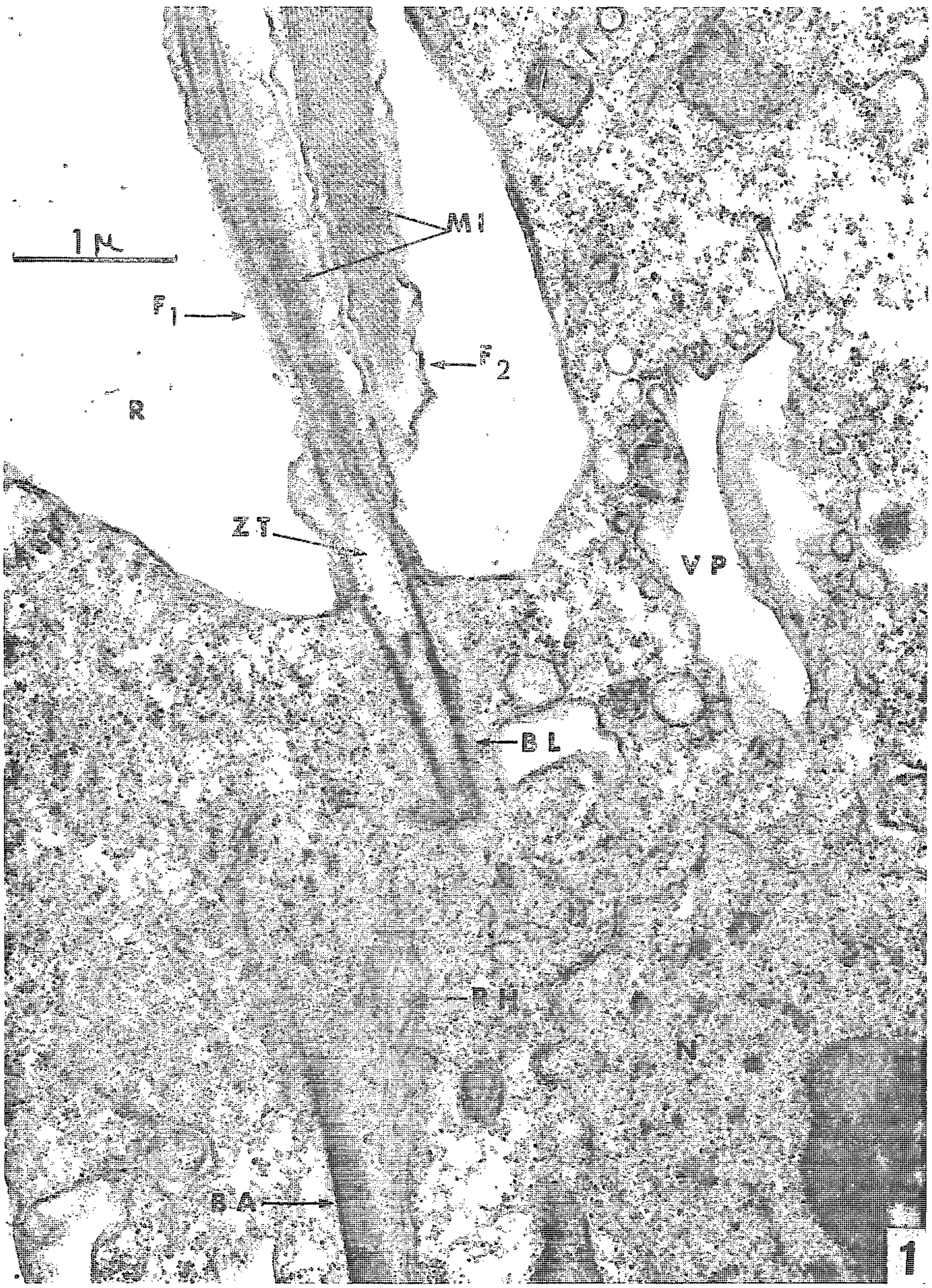
1. *Les blépharoplastes.* — Ils apparaissent toujours dédoublés et enfoncés assez profondément dans le cytoplasme, sous la paroi du réservoir. Chacun d'eux a l'aspect d'un tube conique (long de près de 1 μ) dont la partie basale est souvent dirigée vers le noyau, parfois même assez près de la membrane nucléaire. Avec ses neuf triplets et rayons d'Afzelius, la partie proximale présente une structure classique. Par contre, la partie distale a un aspect assez inhabituel. En effet, au lieu de la plaque basale qui se trouve généralement au point de pénétration du flagelle dans le cytoplasme, existe ici une sorte de bouchon biconcave formé d'une matière peu osmiophile portant au centre une partie beaucoup plus dense, en forme de clou dont la pointe serait dirigée vers le bas (*fig.* 1).

Comme il est de coutume, deux sortes de formations fibrillaires accompagnent ces grains basaux. Ce sont, d'une part, des bandes striées transversalement (période de 600 à 700 Å) qui unissent les deux blépharoplastes principaux pour former un rhizoplaste et qui vont jusqu'au siphon (*fig.* 1), et, d'autre part, des fibres tubulaires qui semblent se raccorder avec celles qui longent les parois du goulot.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fixation : $OsO_4$; inclusion : Epon; contrastant : acétate d'uranyle, *fig.* 1, 2, 4, 5; acétate d'uranyle et protoxyde de plomb, *fig.* 3. Microscope électronique : Siemens Elmiskop I.

Fig. 1 (G × 26 500). — Coupe longitudinale passant par le fond du réservoir (R). Un seul blépharoplaste (BL) est visible sur cette coupe. Sur le côté gauche de sa partie proximale, se détache le rhizoplaste (RH) qui vient se terminer contre la baguette (BA) du siphon. Les deux flagelles plus ou moins emboîtés l'un dans l'autre restent libres. $F_1$, flagelle antérieur; $F_2$, flagelle récurrent; MI, matériel intraflagellaire; N, noyau; VP, vacuole pulsatile; ZT, zone de transition.


1 µ
MI
F1
F2
R
ZT
VP
BL
PH
N
BA
1

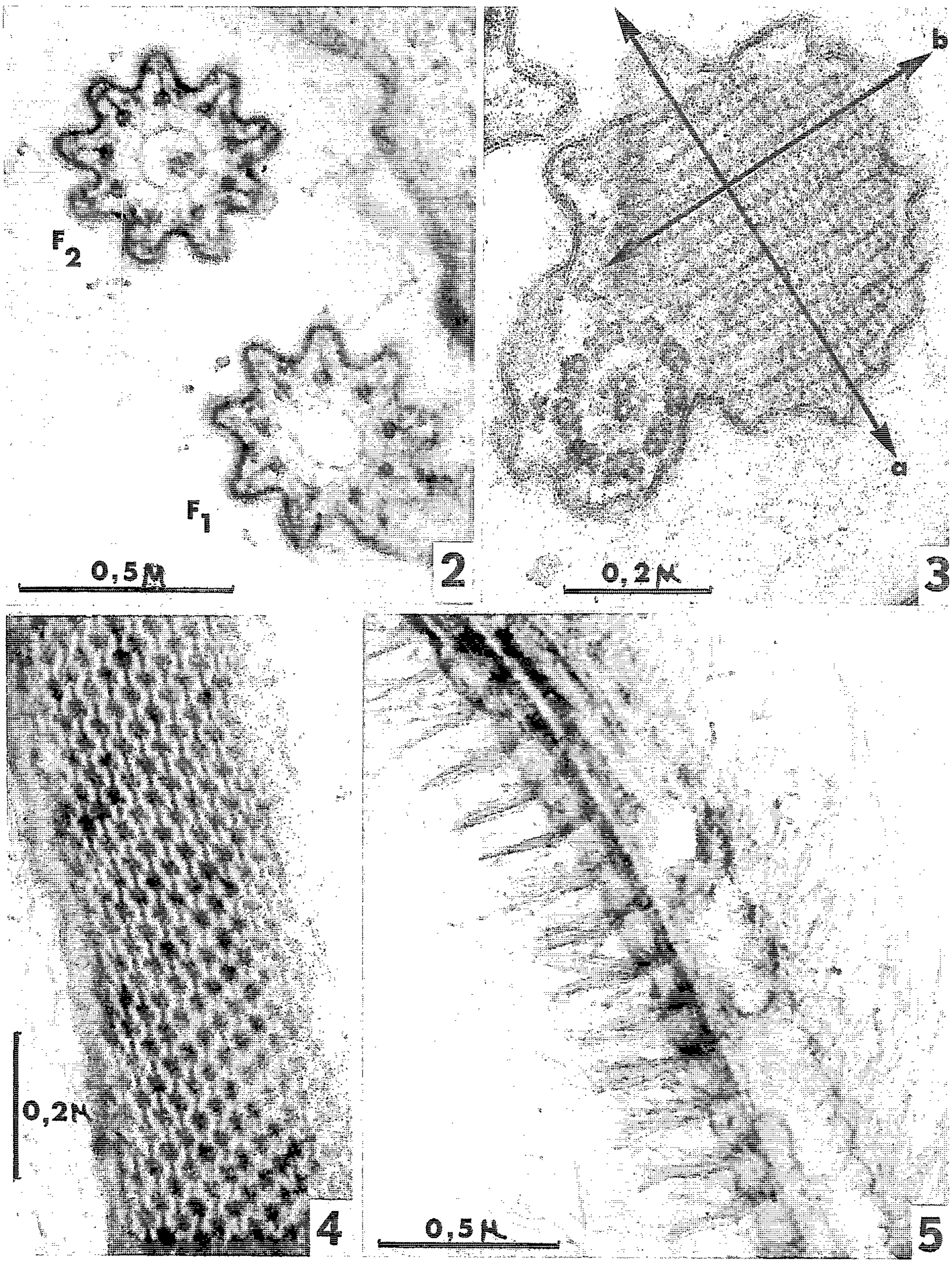

F2
F1
0,5 μ
2
b
a
0,2 μ
3
0,2 μ
4
0,5 μ
5

Fig. 2 (G × 70 000). — Coupe transversale des deux flagelles au niveau de la zone de transition. A ce niveau, le flagelle est constitué uniquement par l'axonème et la membrane. On remarque les neuf replis de la membrane situés en face des doublets, les deux anneaux concentriques et les connectifs unissant le fond de chaque repli au doublet, puis à l'anneau central. Les fibres centrales, légèrement excentrées dans $F_2$, manquent dans $F_1$.

Fig. 3 (G × 120 000). — Coupe transversale du flagelle récurrent à l'intérieur du goulot. Noter le volume occupé par le matériel intraflagellaire qui comprend ici 15 feuillets réunis par des fibres transverses plus serrées.

Fig. 4 (G × 120 000). — Coupe longitudinale du flagelle récurrent effectué selon le plan *a* de la figure 3. Deux ensembles fibrillaires se coupent pour constituer des mailles en forme de parallélogramme.

Fig. 5 (G × 60 000). — Coupe longitudinale passant par une rangée de mastigonèmes. On distingue des liaisons entre mastigonèmes et fibre flagellaire.

Les deux blépharoplastes supplémentaires sont constitués de la même façon et orientés dans une direction voisine, mais ils ne sont pas réunis par un rhizoplaste.

2. *La zone de transition.* — Entre le grain basal et le flagelle proprement dit s'étend une zone que nous appelons zone de transition et qui correspond, approximativement, à la région renflée du flagelle. En effet, à ce niveau les fibres flagellaires s'écartent et, lorsqu'elles pénètrent dans le réservoir, elles sont entourées d'une gaine qui se plisse régulièrement. Chaque pli correspond à un doublet, de sorte qu'en coupe transversale, l'ensemble dessine une étoile à neuf branches (*fig.* 2). Le flagelle comprend alors, de l'extérieur vers l'intérieur :

— une membrane externe présentant neuf plis régulièrement espacés;

— au fond de chaque pli, une substance opaque aux électrons;

— neuf doublets reliés entre eux par un connectif, ce qui donne le premier anneau extérieur;

— un deuxième anneau intérieur;

— les deux fibres centrales et leur enveloppe.

Neuf rayons unissent la substance osmiophile située au fond des bras au doublet correspondant, puis à l'anneau intérieur. Ce dernier semble garder un diamètre constant tout le long de la zone de transition. Il entre en contact avec les fibres flagellaires lorsqu'elles reprennent leur écartement normal (*fig.* 1).

Une telle disposition se retrouve dans les deux flagelles, mais, tandis que les fibres centrales descendent jusqu'au niveau du « bouchon » dans le flagelle récurrent, elles s'arrêtent beaucoup plus haut dans le flagelle antérieur (*fig.* 2).

Au fur et à mesure qu'on s'éloigne du blépharoplaste, la forme étoilée disparaît et l'espace intramembranaire s'agrandit pour laisser place au matériel intraflagellaire.

3. *Le flagelle.* — A l'intérieur du goulot, les flagelles restent un certain temps très rapprochés l'un de l'autre, parfois même plus ou moins engrenés

l'un dans l'autre mais ils ne se soudent jamais. Ils apparaissent toujours orientés de la même façon, le flagelle récurrent, plus gros, étant situé du côté du siphon. On peut considérer qu'ils ont acquis, à ce niveau, leur structure définitive et ils sont formés par :

— une membrane externe au contour irrégulier portant des mastigonèmes;

— un axonème formé de neuf doublets périphériques et deux fibres centrales;

— un matériel intraflagellaire qui apparaît différemment dans les deux flagelles, à la fois par son volume et à la fois par sa structure.

Dans le flagelle récurrent, ce matériel est très développé et occupe plus de la moitié du volume intramembranaire. Il semble se former au niveau de la zone de transition et nous l'avons retrouvé assez loin du goulot sans pouvoir toutefois préciser s'il se poursuivait jusqu'au bout du flagelle.

En coupe transversale, il apparaît le plus souvent sous forme de 10 à 20 feuillets fibrillaires parallèles et distants de 250 à 300 Å environ, réunis par des fibres plus serrées (espace de 120 à 150 Å). Ces feuillets sont orientés en direction de l'axonème et ils forment avec les fibres transverses un angle de 75 à 80° (*fig.* 3).

L'aspect varie en coupe longitudinale selon l'orientation des différents plans de coupe. Un premier plan perpendiculaire aux feuillets décrits ci-dessus (plan *a* de la figure 3) montre un ensemble de mailles en forme de parallélogramme mesurant de 400 à 500 Å sur 250 à 300 Å. Deux groupes de fibres participent à la formation de ces mailles : les unes sont longitudinales, distantes de 250 Å, parallèles entre elles et parallèles à l'axe du flagelle; les autres obliques, distantes de 400 à 500 Å font avec les précédentes un angle d'environ 140°. Aux points de convergence, il y a formation de « nœuds » (*fig.* 4). Un deuxième plan, parallèle aux feuillets (plan *b* de la figure 3) montre seulement un ensemble de fibres parallèles distantes de 120 à 150 Å.

En coupe oblique, nous avons une succession de bandes sombres et de bandes claires, striées selon une période de 120 à 150 Å.

Quelques essais de cytochimie nous ont montré que la substance constitutive est de nature protéique.

Le flagelle antérieur possède également une formation fibreuse interne, mais elle y est beaucoup plus réduite. C'est un cylindre parallèle à l'axonème, pourvu d'un axe plus dense, dont la structure est difficile à préciser. Toutefois, dans certaines coupes longitudinales, nous avons cru pouvoir discerner des mailles ressemblant à celles que nous venons de décrire.

Bien que les mastigonèmes aient été souvent décrits en microscopie électronique sur des frottis, peu d'observations portent sur des coupes. C'est pourquoi nous rapportons, ici, quelques observations réalisées sur

une coupe longitudinale passant par une rangée de mastigonèmes. Ce sont de petites touffes de fins filaments partant à intervalles réguliers (période de 100 mμ) de la membrane flagellaire. Pendant la première partie de leur parcours, ils restent collés entre eux, puis ils s'épanouissent. Ils semblent prendre naissance sur un granule situé sous la membrane, granule qui serait rattaché aux fibres flagellaires périphériques par une bande fibrillaire (*fig.* 5). Cependant, il nous a été impossible de trouver un plan de coupe transversal favorable qui puisse nous permettre de confirmer cet arrangement.

Cette étude nous permet donc de relever quelques particularités ultrastructurales peu fréquentes ou encore non décrites chez les Flagellés, en général, et chez les Eugléniens, en particulier. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces observations dans un Mémoire en cours plus important, mais nous pouvons noter déjà comme faits apparemment nouveaux dans la littérature des Eugléniens : le dédoublement des blépharoplastes, l'existence d'une zone de transition analogue à celle décrite par Gibbons et Grimstone ([2]) et par Gibbons ([3]) chez les Lamellibranches (mais située ici à un niveau différent), enfin la présence dans le flagelle récurrent d'un matériel intraflagellaire très développé. Actuellement, parmi les images qui s'en rapprocheraient le plus, nous retiendrons celle donnée par Vickerman ([4]) intéressant la membrane ondulante de *Blastocrithidia familiaris*. Des observations personnelles en cours nous permettent de penser qu'une telle structure pourrait exister dans les flagelles des Bodonidés, des *Peranema* et également dans le flagelle très court de *Distigma proteus*.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) J.-P. MIGNOT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2530.

([2]) I. R. GIBBONS et A. V. GRIMSTONE, *J. B. B. Cyt.*, 7, n° 4, 1960, p. 697-715.

([3]) I. R. GIBBONS, *J. B. B. Cyt.*, 2, n° 1, 1961, p. 179-205.

([4]) K. VICKERMAN, dans *the Biology of Cilia and Flagella, Pure and Applied Biology*, Pergamon Press Book, New York, 12, 1962, p. 38.

(*Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, 1, avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE. — *Quelques précisions sur les « appendices intercalaires » de l'embryon du Collembole* Anurida maritima *Guér.* Note (*) de M. **André Haget** et Mlle **Mireille Garaudy**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Selon Butt (1957, 1960) [(1), (2)], le labre des Insectes dériverait de deux lobes représentant les véritables appendices du segment intercalaire (tritocérébral). Initialement post-buccaux et séparés l'un de l'autre, ces lobes remonteraient vers l'avant, à gauche et à droite de la bouche embryonnaire, pour se fusionner au-dessus de cette dernière. Cette théorie, déjà critiquée à juste titre par Manton (1960) (3), pourrait séduire le profane parce qu'elle supprime tout problème quant aux relations nerveuses entre le labre et le tritocérébron. Mais elle tient pour nulles les observations relatives à la genèse d'appendices évanescents sur le segment intercalaire de divers Insectes : Butt (1957, p. 11) règle le sort de ces ébauches en les qualifiant d'imaginaires.

Comme la plupart des zoologistes, nous n'avions jamais eu l'occasion d'examiner des embryons d'espèces présentant des « appendices intercalaires ». Il nous a semblé opportun, vu l'intérêt théorique de la question, de reprendre l'étude d'un type souvent cité : le Collembole *Anurida maritima* Guér. Nous rappellerons que les appendices intercalaires de cet Insecte furent figurés en pointillé par Wheeler (1893, p. 57) (4). Des dessins très différents de ces ébauches furent ensuite donnés par Claypole (1898) (5), puis par Folsom (1900) (6), avec quelques renseignements succincts et peu objectifs.

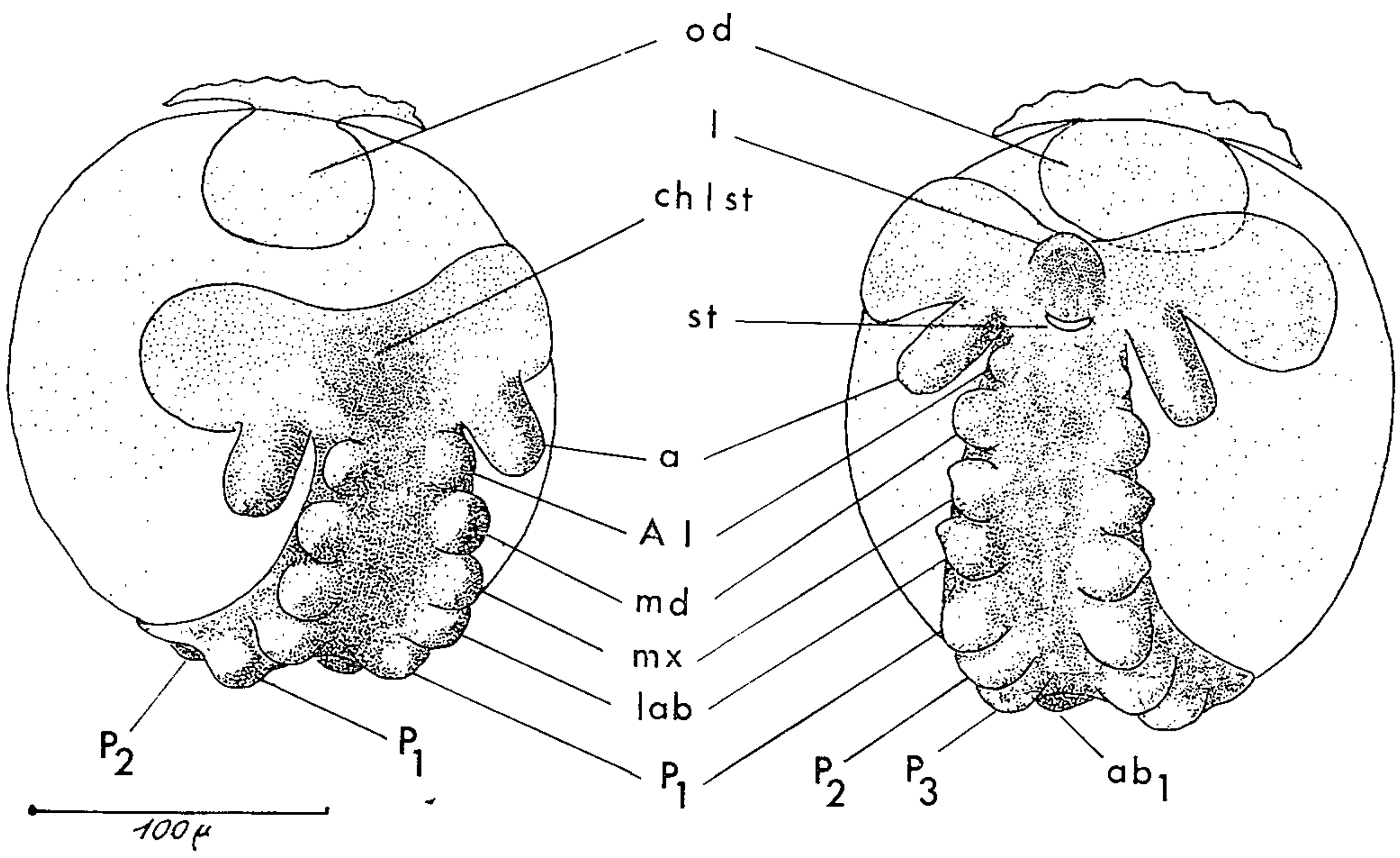
Notre travail a porté sur des germes d'*Anurida* fixés au liquide de Bouin-Hollande, colorés à la thionine puis montés de façon permanente au baume du Canada. Après un premier repérage des stades embryonnaires convenables, nous avons choisi une cinquantaine de montages *in toto* qui nous paraissaient dignes d'être examinés de manière approfondie. Nous avons séparé d'autres embryons de leur vitellus afin de mieux étaler la région céphalique. Plus de trente préparations de ce type ont été confectionnées. Enfin, quelques dizaines de germes colorés, utilisés sans montage, nous permirent de contrôler nos observations. Au total, ces dernières portent sur une bonne centaine de jeunes bandelettes embryonnaires segmentées, à concavité dorsale. Dans tous les cas, les appendices sont ébauchés jusqu'au premier segment abdominal inclus. Le deuxième segment abdominal, plus ou moins nettement délimité, est dépourvu d'ébauches appendiculaires. La partie postérieure non segmentée des embryons a la forme d'une spatule élargie.

*Résultats.* — Nous avons constaté, comme nos prédécesseurs, que des ébauches d'appendices intercalaires apparaissent, puis disparaissent très vite, au cours du développement d'*Anurida*.

Les plus grands appendices intercalaires sont observés plus précocement que ne le pensait Folsom, avant l'apparition du labre et le creusement de l'ébauche stomodéale, quand les rudiments antennaires ont une longueur de 30 μ. Le diamètre de la base mandibulaire mesure environ 20-25 μ,

la hauteur de la mandibule 15 μ. Sans être aussi développés que les mandibules, les appendices intercalaires ont à ce stade des dimensions très respectables, pouvant exceptionnellement atteindre 18 μ pour le diamètre basal et 12 μ pour la hauteur ([7]).

Dans des embryons à peine plus âgés, le labre a fait son apparition, sous la forme d'un lobe médian dont la plus grande largeur est d'environ 25 μ. Les antennes ont une longueur voiisne de 40 μ, mais les dimensions des mandibules n'ont guère varié. Les plus grands appendices intercalaires ont alors un diamètre de 15 μ à leur base et une hauteur de 8 μ seulement. Il est déjà clair que ces appendices tendent à involuer.




Embryons d'*Anurida maritima* : *à gauche*, avant l'apparition du labre; *à droite*, le labre est ébauché, ainsi que le stomodeum. A. I., appendices intercalaires; *a*, antenne; $ab_1$, appendice du premier segment abdominal; *ch. l. st.*, champ labro-stomodéal; *l*, labre; *lab*, appendice du segment labial; *md*, mandibule; *mx*, mâchoire; *o. d.*, organe dorsal; $P_1$, $P_2$, $P_3$ : pattes, pro- méso-, métathoraciques; *st.*, stomodeum.

Lorsque la largeur du labre atteint 30 μ et la longueur des antennes 50 μ, les dimensions des mandibules n'ont pas encore changé de façon significative. De courtes ébauches de palpes sont repérables sur les mâchoires et les appendices labiaux. Les appendices intercalaires ont alors un diamètre basal d'environ 12 μ. Leur hauteur est le plus souvent de l'ordre de 5 μ. Le processus de nivellement de ces appendices se poursuit.

Un peu plus tard, sans que les dimensions du labre et la longueur des ébauches antennaires aient varié de façon nette, on observe un léger début de tassement des segments gnathaux vers la bouche. Il en résulte que les extrémités distales des ébauches d'antennes, primitivement situées à mi-distance entre les appendices intercalaires et les mandibules, peuvent dépasser vers l'arrière les extrémités mandibulaires et même atteindre le

niveau des mâchoires. Les mandibules s'allongent; si leur diamètre basal est toujours voisin de 20 μ, leur hauteur s'échelonne, suivant les embryons, entre 15 et 25 μ. A ces stades, des appendices intercalaires peuvent encore être repérés, mais leur hauteur est inférieure à 5 μ. Parfois la protubérance appendiculaire n'est discernable que d'un côté de l'embryon. Le plus souvent (et toujours lorsque la mandibule est un peu allongée) on n'observe plus aucune excroissance. Seules deux zones latérales assez basophiles, d'un diamètre d'environ 10 μ, indiquent alors dans l'ectoderme du segment intercalaire l'emplacement des anciennes ébauches d'appendices.

A des stades à peine plus tardifs, nous n'avons plus distingué aucun vestige des appendices intercalaires. Nous insistons sur le fait que ces derniers disparaissent complètement avant que s'ébauche, de chaque côté de l'embryon, le « pli oral » qui enveloppera les pièces buccales.

*En résumé*, les appendices intercalaires d'*Anurida maritima*, bien qu'évanescents, ne sont nullement des « appendices imaginaires ». Ils sont visibles avant l'apparition du labre et ils persistent pendant une période appréciable du développement, au cours de la différenciation précoce des ébauches labrale et stomodéale. Ils ne se déplacent en aucune façon vers les côtés de la bouche et vers l'avant. Ils n'ont rien à voir avec la genèse du labre. Le présent travail apporte des précisions sur la taille maximale de ces appendices et sur les modalités de leur involution.

(*) Séance du 24 février 1964.

(1) F. H. Butt, *Trans. Amer. ent. Soc.*, 83, 1957, p. 1.
(2) F. H. Butt, *Biol. Rev.*, 35, 1960, p. 43.
(3) S. M. Manton, *Biol. Rev.*, 35, 1960, p. 265.
(4) W. M. Wheeler, *J. Morphol.*, 1893, p. 1.
(5) A. M. Claypole, *J. Morphol.*, 14, 1898, p. 219.
(6) J. W. Folsom, *Bull. Mus. comp. Zool. Harvard Coll.*, 36, 1900, p. 87.
(7) L'acquisition de ces données par la mesure d'embryons fixés n'est certes qu'un pis-aller. Mais l'observation *in vivo* des appendices intercalaires offre des difficultés que nous n'avons pu jusqu'à présent surmonter.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude cytologique des formes cellulaires présentes dans l'antéhypophyse de* Nectophrynoides occidentalis (*Angel.*). Note (*) de Mme **Monique Zuber-Vogeli** et M. **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

La *pars distalis* de l'hypophyse chez *Nectophrynoides occidentalis* est constituée de cinq formes cellulaires distinctes, comparables à celles décrites chez d'autres Batraciens. Cependant, chez la femelle gestante, les cellules érythrosinophiles manifestent une hypertrophie qui semble en rapport avec la reproduction vivipare, propre à cette espèce.

Au cours de ces dernières années, l'hypophyse de divers Batraciens a été étudiée par des méthodes histologiques et cytologiques nouvelles, en particulier l'hypophyse du Xenope [(1), (2)], du Crapaud [(3), (4), (8)], de la Grenouille (5), du Pleurodèle [(6), (7), (8)], de la Salamandre (9) et d'un Gymnophiome (8). Ces recherches ont confirmé la présence chez les Batraciens, de la plupart des formes cellulaires identifiées chez les Mammifères et elles ont permis, dans une certaine mesure, de leur attribuer la même signification fonctionnelle.

L'intérêt majeur qu'offre une étude histologique de l'hypophyse chez *Nectophrynoides occidentalis* réside dans le fait que cet Anoure africain est vivipare et que le développement de l'embryon dans l'oviducte maternel qui se prolonge pendant neuf mois, s'accompagne de la formation de corps jaunes au niveau de l'ovaire (10).

Le matériel qui fait l'objet de cette Note comprend des hypophyses d'individus mâles et femelles récoltés à différents mois de l'année (avril, mai, juin, septembre, octobre) dans leur habitat naturel et maintenus en captivité au laboratoire. Après fixation au milieu de Bouin-Hollande sublimé, ou dans un mélange d'une solution salée de sublimé à saturation et de formol (11), les hypophyses ont été colorées, soit par les méthodes trichromiques usuelles, Cleveland-Wolfe, Heidenhain ou par le bleu Alcian-acide périodique-Schiff sa variante au bleu d'alizarine acide, soit par (bleu Alcian-APS) associé à l'orange G.

Cinq formes chromophiles distinctes ont été identifiées au niveau de l'antéhypophyse : deux catégories d'éléments acidophiles et trois catégories d'éléments glycoprotidiques.

1. Les cellules acidophiles. — Les techniques trichromiques révèlent l'existence de deux classes d'éléments acidophiles, les unes sont constantes et se caractérisent par la présence de granulations orangeophiles, les autres ne sont présentes qu'à certains moments du cycle annuel, elles se différencient des premières par l'affinité plus élective de leurs granulations pour l'érythrosine.

*a. Les cellules orangeophiles* correspondent manifestement aux cellules acidophiles classiques présentes chez tous les Vertébrés. Chez tous, elles exercent apparemment une activité somatotrope. En ce qui concerne les

Batraciens, ce rôle a été démontré chez le Pleurodèle. Dans notre matériel, les cellules orangeophiles sont de grande taille et elles semblent particulièrement abondantes et bien développées chez les femelles au début de la gestation et chez les mâles sacrifiés en septembre durant la phase d'accouplement.

*b. Cellules érythrosinophiles.* — Ces éléments se distinguent des cellules orangeophiles non seulement par leur affinité tinctoriale, mais également par leur forme et par leur localisation. Tandis que les cellules orangeophiles se rencontrent habituellement dans toute l'étendue de la glande, les cellules érythrosinophiles sont le plus souvent cantonnées dans sa partie dorsale et à son pôle caudal. Elles y constituent de petits îlots et s'ordonnent souvent en palissade le long d'un sinusoïde. Elles apparaissent moins étirées que les cellules orangeophiles et leur taille est plus exiguë. De plus, fait qui mérite de retenir l'attention, leur présence est inconstante. Nous ne les avons observées que chez les femelles gestantes possédant des embryons aux premiers stades de leur développement, c'est-à-dire à un moment où les ovaires contiennent des corps jaunes bien développés et apparemment actifs. En dehors de cette phase, nous n'avons pas réussi à les mettre en évidence.

La signification fonctionnelle de ces éléments demeure énigmatique. Quoique des cellules apparemment identiques aient été décrites chez le Pleurodèle et chez le Crapaud, leur cycle évolutif chez *Nectophrynoides* semble en rapport avec le développement de l'embryon dans l'oviducte. Il est possible que leur sécrétion intervienne dans la formation des corps jaunes et, à ce titre, elles s'identifient peut-être aux cellules érythrosinophiles qui, chez la Tortue terrestre [12] manifestent une activité sécrétoire intense au moment de la ponte; or, chez cette espèce, la ponte est également suivie de la formation de corps jaunes. Ce n'est toutefois qu'une hypothèse car nous ignorons encore la nature et les propriétés physiologiques de l'hormone sécrétée par ces éléments. Il nous paraît à coup sûr prématuré d'établir une homologie entre les cellules érythrosinophiles des Vertébrés inférieurs et les cellules à prolactine des Mammifères sur la seule constatation d'affinités tinctoriales identiques et sur l'existence d'un cycle évolutif en rapport avec le viviparisme.

2. Cellules glycoprotidiques. — Nous avons retrouvé, chez *Nectophrynoides*, les trois formes glycoprotidiques classiques, apparemment communes à tous les Vertébrés. Elles présentent les mêmes propriétés histochimiques que chez les Batraciens tels que le Pleurodèle ou la Grenouille où leur signification fonctionnelle a été élucidée. On peut donc admettre qu'elles se partagent en deux classes distinctes de cellules gonadotropes et en cellules thyréotropes.

*a. Cellules gonadotropes I ou* $\beta$. — Comme chez tous les Batraciens, ces cellules contiennent à la fois des granulations spécifiques réagissant à l'acide périodique-Schiff (APS), au bleu Alcian et à l'aldéhyde-fuchsine,

et des inclusions arrondies plus volumineuses manifestant des propriétés acidophiles. Ces éléments sont, de plus, souvent vacuolisés. Ils montrent des variations importantes au cours du cycle sexuel. En effet, les cellules β prédominent et s'hypertrophient à la fin de la gestation. A ce moment, elles sont apparemment très actives, ainsi qu'en témoignent leur dégranulation plus ou moins accusée et leur vacuolisation. Cette phase coïncidant avec la régression des corps jaunes et une croissance accélérée des follicules [13], il est possible que ces éléments aient une signification fonctionnelle comparable aux cellules FSH des Mammifères.

*b. Cellules gonadotropes II ou γ.* — Comme chez le Crapaud, le Pleurodèle, la Salamandre et l'Axolotl [14], ces éléments se distinguent aisément des autres cellules gonadotropes. En effet, les techniques trichromiques leur confèrent une teinte violette et, au bleu Alcian-APS, elles ne réagissent qu'à l'APS et tranchent par leur coloration rouge. Leur localisation est également distincte, elles siègent dans la région rostrale de la glande, mais leur présence est si discrète qu'il est difficile d'établir une corrélation entre l'état de ces cellules et une phase déterminée du cycle sexuel.

*c. Cellules thyréotropes.* — Chez tous les Batraciens, les cellules thyréotropes manifestent des caractères morphologiques bien tranchés qui permettent aisément de les identifier. Les cellules thyréotropes de *Nectophrynoides* ne font pas exception à cette règle. Après colorations trichromiques, elles prennent une teinte bleu outremer et elles sont également bleues au bleu Alcian-APS. Chez *Nectophrynoides*, leur taille est particulièrement exiguë. Elles sont peu nombreuses, mais elles apparaissent disséminées dans toute l'étendue de la *pars distalis*.

Nous pouvons donc conclure de cette étude préliminaire que le lobe antérieur de l'hypophyse chez *Nectophrynoides occidentalis* contient les mêmes catégories cellulaires que celles décrites chez d'autres Batraciens. Cependant l'hypophyse de la femelle se caractérise en outre par la différenciation nettement cyclique de l'une des formes acidophiles. L'activité fonctionnelle de ces éléments semble en rapport avec certaines étapes du développement vivipare de l'embryon.

(*) Séance du 16 mars 1964.


(1) R. Cordier, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 84, 1953, p. 5.
(2) R. Cordier, *C. R. Ass. Anat.*, 79, 1954, p. 484.
(3) A. Guardabassi et L. Grosso, *Monit. Zool. ital.*, 67, 1960, p. 202.
(4) A. Guardabassi et C. Vaccarino, *Monit. Zool. ital.*, 67, 1959, p. 190.
(5) P. G. W. J. Van Oordt, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 1, 1961, p. 364.
(6) J. L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 65.
(7) J. L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 71, 1960, p. 409.
(8) J. L. Pasteels et M. Herlant, *Anat. Anz. (Ergb.)*, 109, 1960-1961, p. 764.
(9) J. Joly, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 312.
(10) M. Lamotte, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 93, 1959, p. 355.
(11) E. Copeland, *J. Morph.*, 72, 1943, p. 379.
(12) M. Herlant et G. Grignon, *Arch. Biol.*, 72, 1961, p. 97.
(13) M. Lamotte, P. Rey et V. Vilter, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 393.
(14) M. Gabe, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2457.


(*Laboratoire de Zoologie de l'École normale supérieure*
et *Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine de Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Ultrastructure des constituants de l'Épiphyse de* Tropidonotus natrix *L.* Note (*) de M. **Jean-Henri Vivien**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'épiphyse de la Couleuvre à collier est formée de cordons de pinéalocytes dont l'ultrastructure traduit la fonction sécrétoire. Les grains de sécrétion élaborés au niveau de l'appareil de Golgi sont rejetés dans les espaces péricapillaires des vaisseaux qui sillonnent l'organe. Des fibres nerveuses s'insinuent entre les pinéalocytes et présentent, au contact des mêmes espaces péricapillaires, des terminaisons comportant de très nombreuses vésicules synaptiques et des grains osmiophiles. Des faisceaux de fibres nerveuses accompagnent les capillaires et cheminent dans les espaces péricapillaires. Il s'agit probablement de deux types de fibres nerveuses différents.

Le complexe pinéal des Vertébrés a fait l'objet d'études récentes, morphologiques et neurophysiologiques, dont les résultats, difficiles à interpréter, exigent une connaissance approfondie de la structure des éléments qui le constituent. L'épiphyse apparaît comme un organe exclusivement sensoriel, photorécepteur, comme une glande exocrine présentant quelques appareils sensibles, ou bien comme un organe exclusivement endocrine suivant la nature du matériel employé.

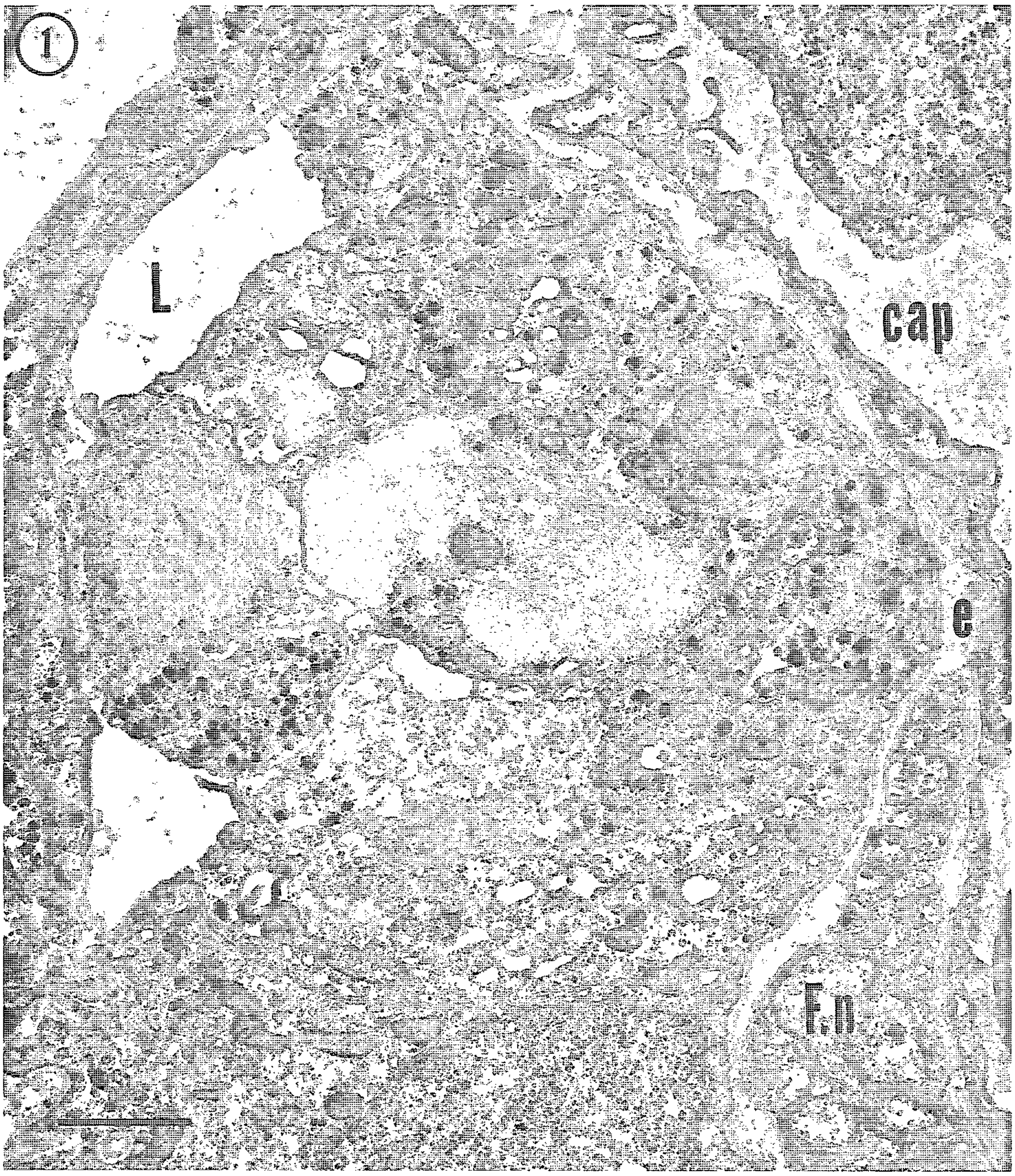
En Microscopie électronique, les travaux de A. Oksche et coll. ([1]), de M. Eakin et coll. ([2]), sur les Batraciens Anoures; de W. Steyn ([3]), sur les Lacertiliens; de E. Anderson ([4]), A. H. Milofsky ([5]), de Robertis ([6]), sur le Rat, ont apporté des précisions sur la structure des formations sensorielles des Poïkilothermes et attiré l'attention sur l'aspect sécrétoire des cellules rencontrées chez le Rat.

Chez les Reptiles les études faites en Cytologie classique ont montré que l'épiphyse des Ophidiens présentait l'aspect général d'une glande endocrine tandis que celle des Lacertiliens et des Chéloniens, à structure vésiculaire, possédait, à côté de formations sensorielles du type photorécepteur, des cellules sécrétoires élaborant des polysaccharides acides et probablement des phospholipides qui sont rejetés dans la lumière de l'organe ([7]).

Explication des Figures.

Fig. 1. — Terminaisons de pinéalocytes coupées à différents niveaux, appliquées contre la basale limitant l'espace péricapillaire (*e*) ou bordant les lacunes intercellulaires (*b*). Un faisceau de fibres nerveuses (F. n.) coupé transversalement chemine dans l'espace péricapillaire (*e*), il est appliqué contre un capillaire (Cap.). (G × 19 500.)

Fig. 2. — Trajet d'une fibre nerveuse (Ax.) cheminant entre les terminaisons pinéalocytaires vers l'espace péricapillaire (*e*) : on distingue les neurofibrilles et des vacuoles à contenu dense. Plusieurs terminaisons pinéalocytaires coupées transversalement (1) au niveau d'une grande vacuole qu'entourent de nombreuses mitochondries (2) et (3) au niveau de la partie terminale et préterminale où l'on distingue outre des mitochondries sombres, de nombreux grains osmiophiles de sécrétion et des vésicules claires (2) et des fibrilles (3). (G × 19 500.)


1
L
cap
e
F.n

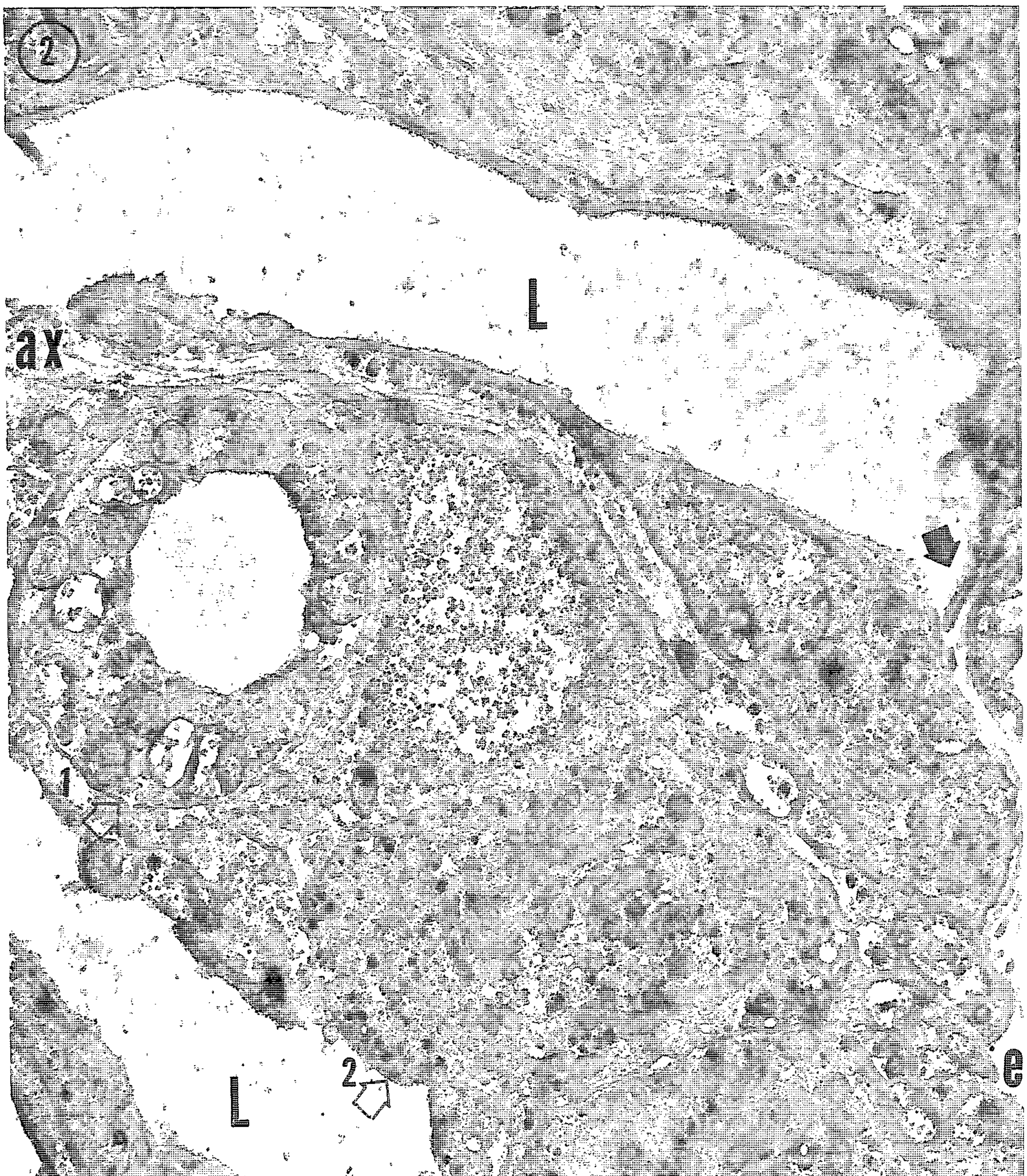
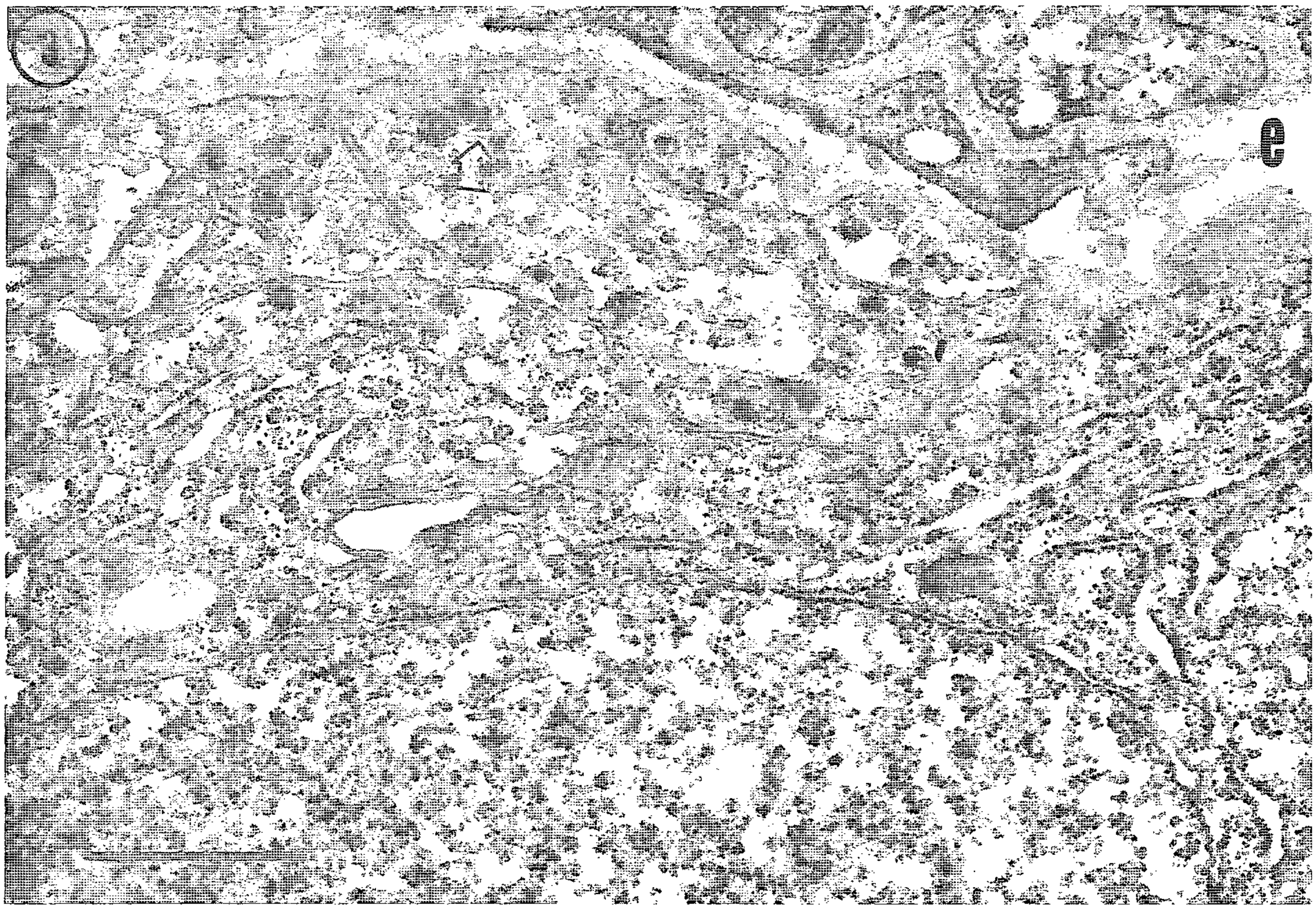

2
L
ax
1
2
L
e
3

PLANCHE III.





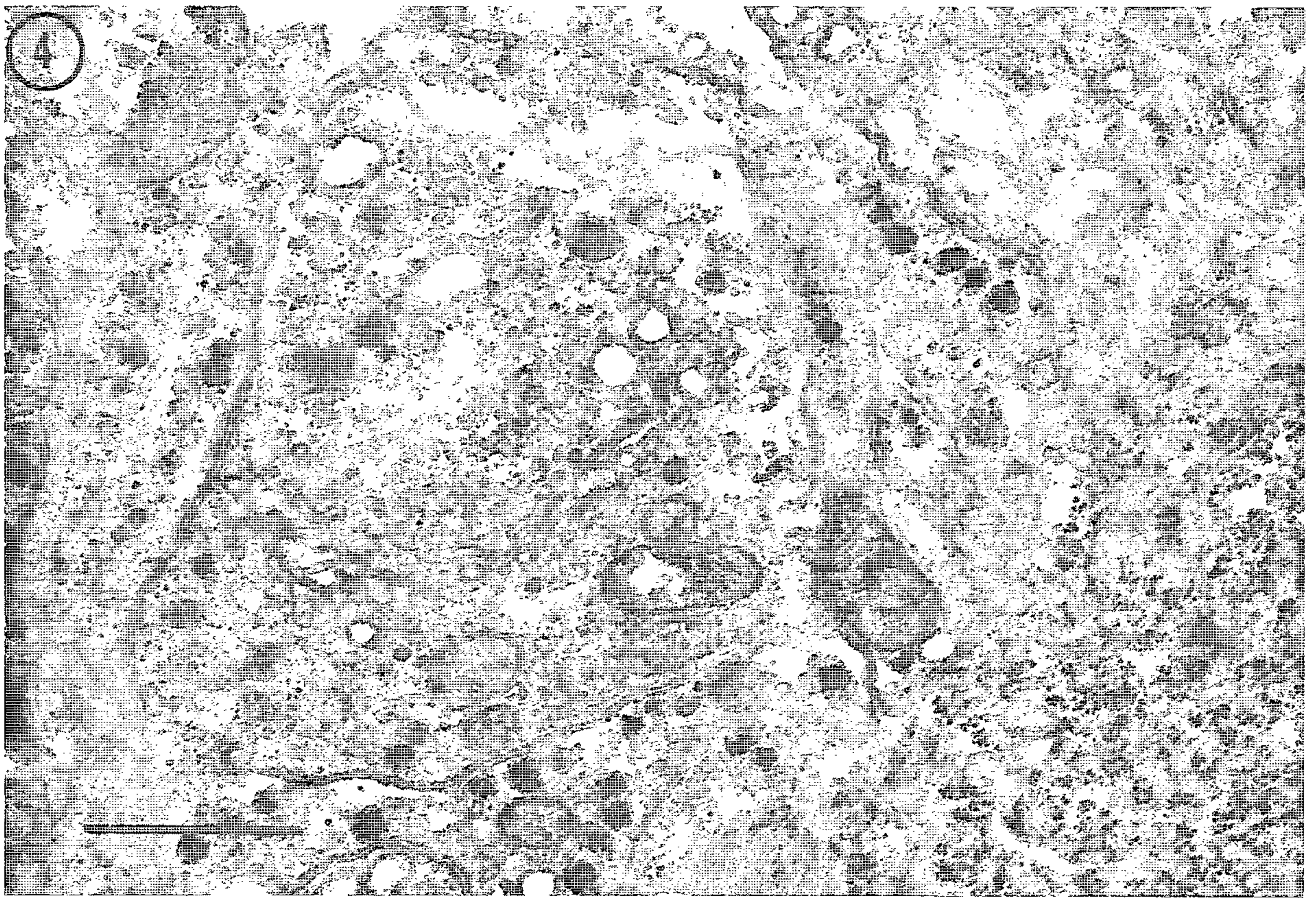
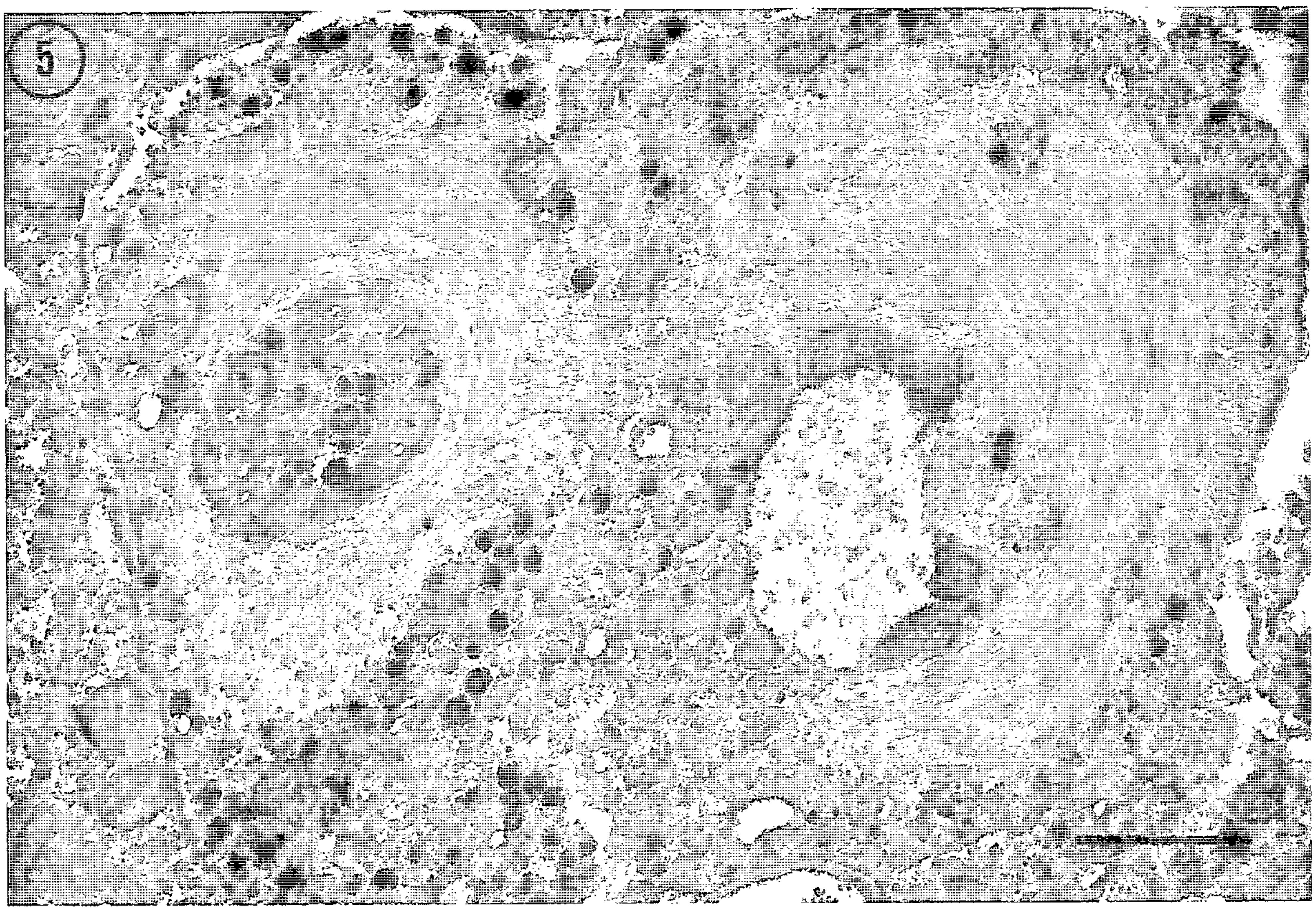


PLANCHE IV.



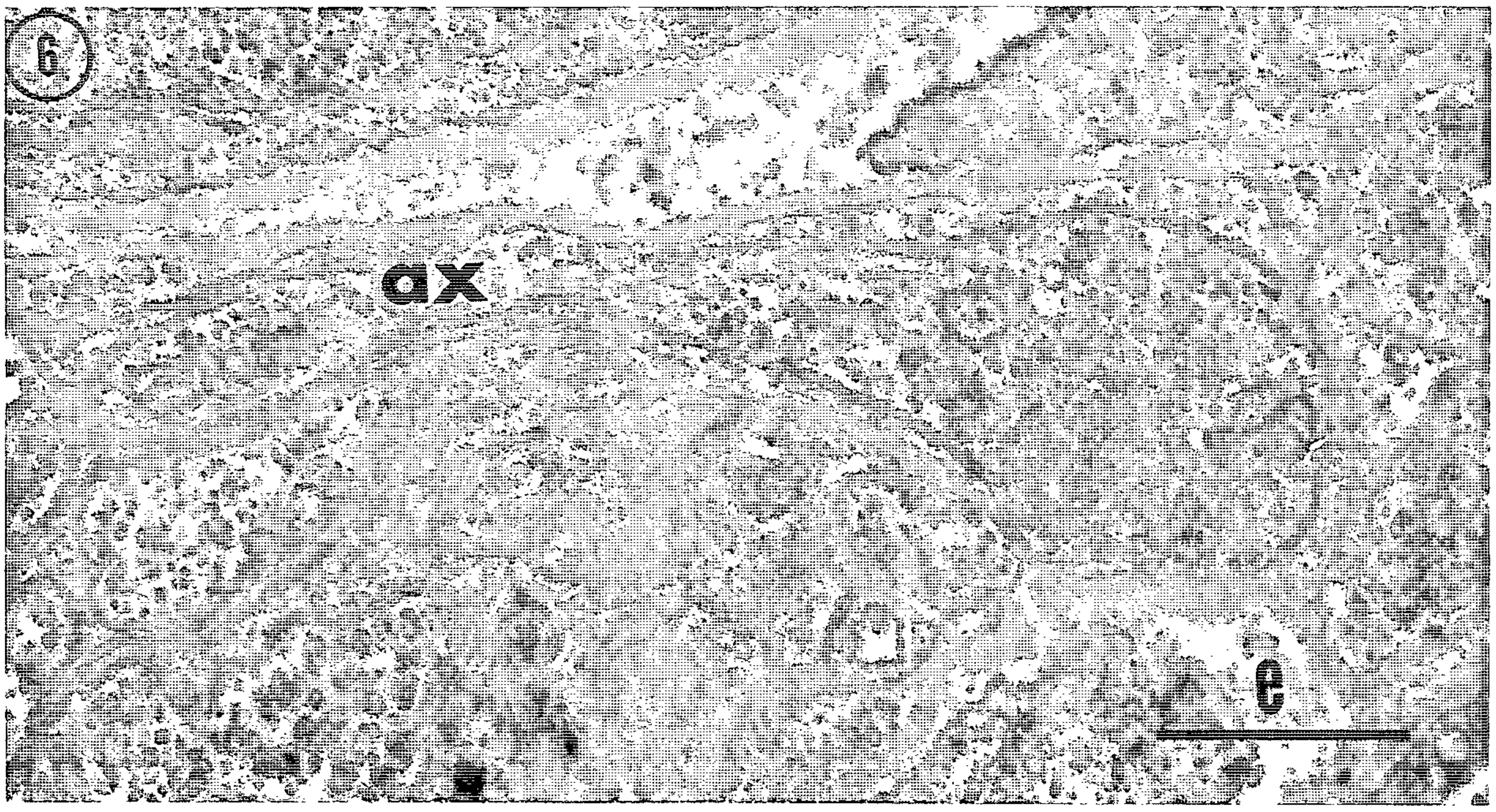



Fig. 3. — Partie juxta-nucléaire d'une cellule épiphysaire avec formations ergastoplasmiques et appareil de Golgi. Partie terminale d'un pinéalocyte présentant l'image d'excrétion de grains (*) au niveau où la terminaison s'applique contre la basale de l'espace péricapillaire. (G × 27 000.)

Fig. 4. — Coupe à travers un pinéalocyte au niveau de l'appareil de Golgi, on y distingue la genèse de quelques grains de sécrétion. (G × 27 000.)

Fig. 5. — Organisation des prolongements pinéalocytaires; on y distingue la disposition de très nombreuses et très fines fibrilles, les mitochondries, de nombreux grains de sécrétion osmiophiles ainsi qu'une grande vacuole dans l'une des terminaisons. (G × 27 000.)

Fig. 6. — Terminaison d'une fibre nerveuse au niveau d'une lacune en rapport avec l'espace péricapillaire. Quelques mitochondries et abondantes vésicules synaptiques au niveau du bouton terminal. (G × 27 000.)

Les résultats que nous rapportons concernent l'épiphyse de *Tropidonotus natrix* L. prélevée sur les adultes sacrifiés en automne. Les études ont été faites au microscope électronique Siemens Elmiskop I.

L'épiphyse, organe minuscule, ovalaire, massif, est situé à la face dorsale du diencéphale, isolée entre l'arachnoïde et la dure-mère, sous le sinus sagittal supérieur que collectent les veines jugulaires internes. Un pédoncule grêle, qui semble être traversé par de nombreuses fibres nerveuses, relie l'épiphyse à la région commissurale postérieure. De nombreux capillaires sinusoïdes irriguent l'organe (le détail de la vascularisation de cet organe et de ses liaisons fera l'objet d'une publication ultérieure), ils sont séparés des cordons cellulaires par des espaces péricapillaires qui communiquent avec des lacunes intercellulaires s'insinuant entre les cordons de pinéalocytes.

Le corps cellulaire des pinéalocytes est doté d'un noyau arrondi, à nucléoplasme finement granuleux où se distingue un nucléole très marqué. Dans le réticulum endoplasmique de la région périnucléaire, quelques sacs ergastoplasmiques portent d'assez nombreux grains de Palade parfois groupés en rosettes (*fig.* 3). Le corps cellulaire des pinéalocytes se prolonge en une expansion plus ou moins étranglée dont la partie terminale élargie s'applique contre la basale des espaces péricapillaires. A la base de cette expansion se situe le plus fréquemment, l'appareil de Golgi (*fig.* 4) dont certaines saccules se dilatent en larges vacuoles. De nombreuses microvésicules proches de l'appareil de Golgi présentent des concentrations osmiophiles qui conduisent à la formation des grains de sécrétions qui migrent ensuite vers le bouton terminal au niveau desquels ils sont rejetés dans l'espace péricapillaire où ils se dissolvent (*fig.* 3, *). C'est au voisinage de l'appareil de Golgi que se trouvent, dans certaines de ces cellules, les formations basales, centriolaires donnant naissance à un cil dépourvu de formations axiales mais nanti d'une couronne de neuf groupes de tubules; ce cil fait saillie dans l'espace lacunaire voisin de la cellule.

Les parties moyenne et préterminale de l'expansion cytoplasmique pinéalocytaire présentent une longue touffe de formations fibrillaires très fines prenant parfois un aspect tourbillonnaire (*fig.* 5) entourant une masse

cytoplasmique où sont rassemblées de nombreuses mitochondries à matrice dense. La partie terminale en forme de bouton, contient de très nombreuses mitochondries, des grains de sécrétion fortement osmiophiles très souvent rassemblés à la périphérie; on y distingue également de nombreuses petites vésicules claires (*fig.* 1 et 2). Certaines de ces terminaisons contiennent une grande vacuole, probablement d'origine golgienne, qu'entourent de nombreuses mitochondries (*fig.* 2 et 5).

De longues fibres nerveuses s'insinuent entre les pinéalocytes et appliquent leur bouton terminal contre la basale des espaces péricapillaires ou font saillie dans les espaces intercellulaires. Sur le trajet axonial (Ax., *fig.* 2) les neurofibrilles sont parfaitement distinctes et, à divers niveaux, des grains osmiophiles sont présents qu'on retrouve, en plus ou moins grande abondance dans le renflement terminal. La terminaison de ces fibres, outre quelques mitochondries contient de très nombreuses vésicules synaptiques (*fig.* 6).

D'autres faisceaux de fibres nerveuses cheminent dans les espaces péricapillaires, au contact direct du vaisseau (*fig.* 1, F. n.).

Bien qu'il soit difficile de les différencier par leurs caractères structuraux, dans l'état actuel de nos investigations, il semble que les fibres axoniales que nous avons distinguées dans le parenchyme épiphysaire soient d'une origine différente de celle des fibres qui accompagnent les vaisseaux directement. Les unes peuvent être d'origine épithalamique, les autres d'origine ortho ou parasympathique, ce n'est là qu'une hypothèse de travail. Elles diffèrent très nettement des prolongements et des terminaisons sécrétoires des pinéalocytes.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) A. Oksche et M. von Harnack, *Z. Zellforsch.*, 59, 1963, p. 239-288 et p. 663-683.
(2) R. M. Eakin, W. B. Quay et J. A. Westfall, *Z. Zellforsch.*, 59, 1963, p. 663-683.
(3) W. Steyn, *Z. Zellforsch.*, 51, 1960, p. 735-745.
(4) E. Anderson, *Anat. Rec.*, 136, 1960, p. 328.
(5) A. H. Milofsky, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 435.
(6) E. de Robertis et A. P. de Iraldi, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 10, 1961, 361-372.
(7) M. Grignon et G. Grignon, *Ann. Endocrinol.*, 24, 1963, p. 356-364; *Gen. Comp. Endocrinol.*, 3, 1963, p. 704.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences et Département des Applications biologiques du C. R. N. de Strasbourg, C. N. R. S.*)

BIOPHYSIQUE. — *Mise en évidence de résonances d'origine piézoélectrique dans la purine, la cytosine et divers nucléosides des acides nucléiques.* Note (*) de MM. **Guy Mesnard** et **Dane Vasilescu**, transmise par M. Georges Déjardin.

Dans le cadre de travaux sur le comportement électrique et électronique des acides nucléiques et de leurs composants, nous avons cherché à mettre en évidence la piézoélectricité de certains constituants.

Les acides nucléiques se présentent sous l'aspect de fibres plastiques, mais les bases puriques et pyrimidiques sont, ainsi que les nucléosides associés, obtenues sous forme de poudres microcristallines. Les études structurales de ces corps (1) montrent qu'on a affaire à des cristaux ne possédant pas de centre de symétrie, c'est-à-dire susceptibles d'être piézoélectriques. La dissymétrie est particulièrement accusée pour les nucléosides dans lesquels le plan du sucre est généralement perpendiculaire au plan du cycle purique ou pyrimidique; ceci est rigoureux pour la cytidine, comme l'a montré Furberg (2).

La piézoélectricité est décelée principalement par l'intermédiaire des résonances électromécaniques observées. Il est assez facile de mettre celles-ci en évidence lorsque les cristaux sont assez gros. Dans le cas des poudres, il existe deux méthodes classiques, celle du pont et celle de l'oscillateur de Giebe et Scheibe (3), mais la détection des résonances n'est possible que si le couplage électromécanique dans les cristaux est suffisant.

Pour les couplages faibles, nous avons réalisé un appareillage beaucoup plus sensible; il s'agit d'un spectrographe rappelant ceux qui sont employés dans le cas des résonances quadrupolaires et qui dérive des dispositifs déjà utilisés par d'autres expérimentateurs (4). L'organe principal est un oscillateur H. F. à superréaction; la poudre étudiée est placée entre les plateaux d'un condensateur faisant partie du circuit oscillant. Si l'on fait varier lentement la fréquence fondamentale $f_0$ de ce dernier, l'échantillon absorbe de l'énergie électrique pour chaque résonance de grain, ce qui entraîne une diminution du facteur de qualité Q et une modification du niveau de l'oscillation H. F. On obtient donc des pics de résonance en enregistrant la variation de ce niveau en fonction de $f_0$.

Nous avons construit un oscillateur fonctionnant entre 5 et 50 MHz, dérivé de celui de Dean (5), mais avec une détection H. F. séparée et une modulation de fréquence par varicap; la fréquence de modulation est $f_m = 270$ Hz. Le signal H. F. est en outre découpé à une fréquence $f_0$ comprise entre 14 et 20 kHz. Lorsqu'on explore un pic, une amplification sélective à la fréquence $f_m$ (la modulation étant de faible amplitude), suivie d'une détection B. F. synchrone, permet d'extraire le signal du bruit de fond et l'on peut procéder à l'enregistrement. Pour les résonances intenses, il est possible d'effectuer une observation visuelle sur l'écran

d'un oscilloscope cathodique, après une amplification B. F. non sélective et un filtrage coupant la fréquence $f_m$, l'amplitude du balayage en fréquence étant ici suffisamment grande ([6]).

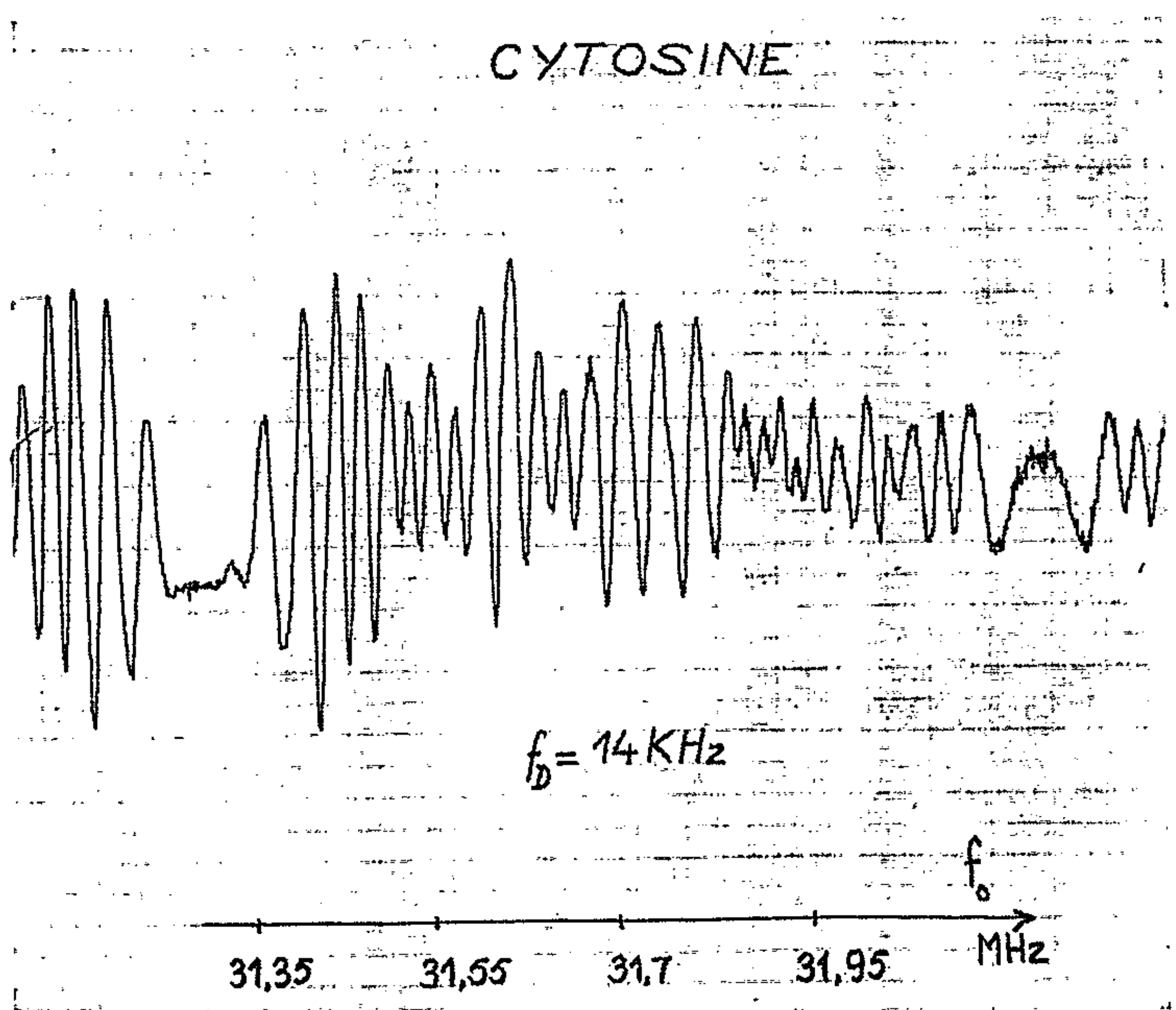



Fig. 1.

Nous avons opéré sur des poudres microcristallines de grande pureté (provenance Calbiochem) ([7]). Nous avons obtenu, entre 20 et 40 MHz, des spectres de résonance piézoélectrique pour la purine, la désoxyadénosine

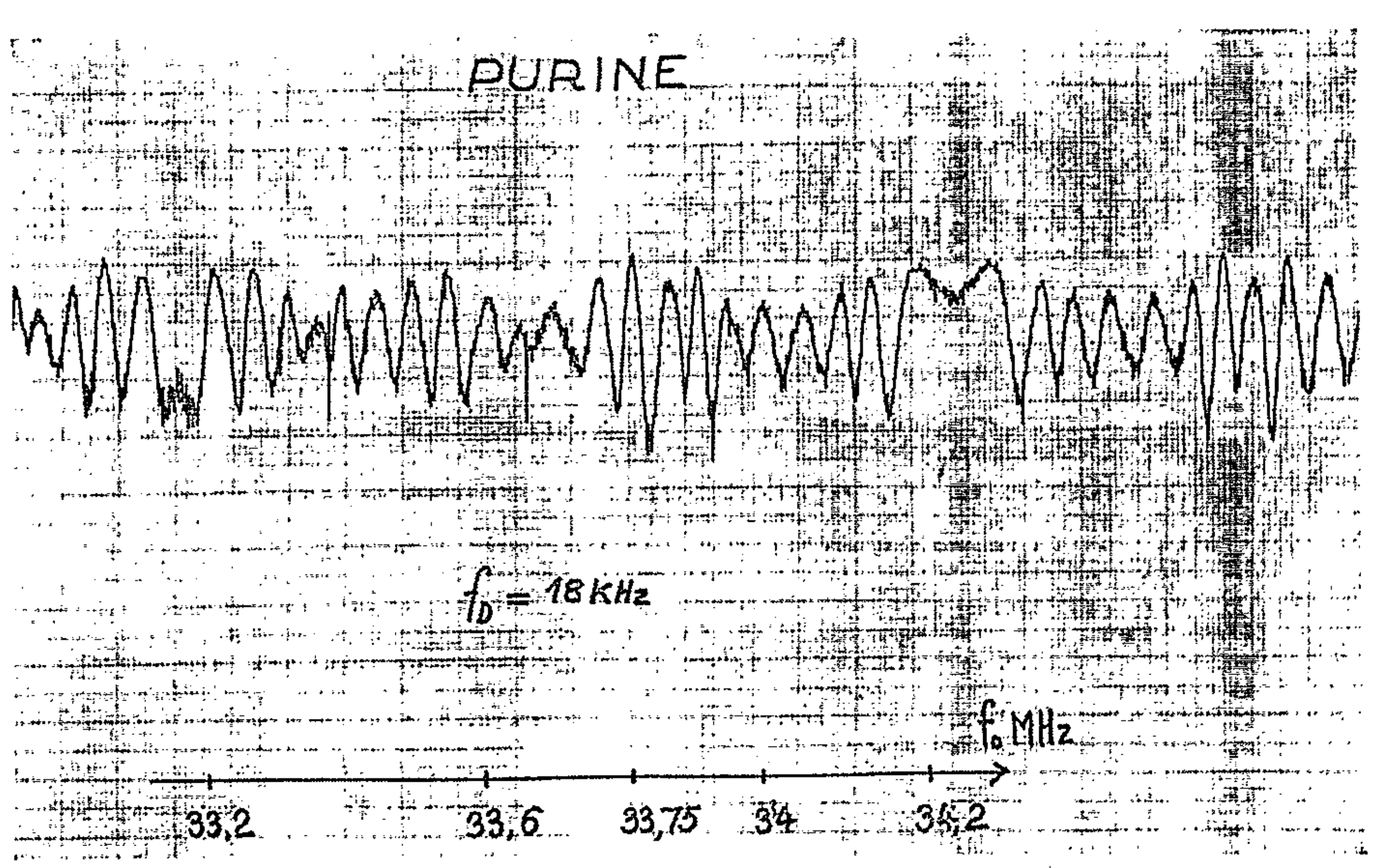



Fig. 2.

[9-β-D-(2′-désoxy)-ribofuranosido-adénine], la thymidine[3-β-D-(2′-désoxy)-ribofuranosido-thymine], l'uridine (3-β-D-ribofuranosido-uracile), ainsi que pour la cytosine (4-amino-2-oxypyrimidine) récemment étudiée par Read

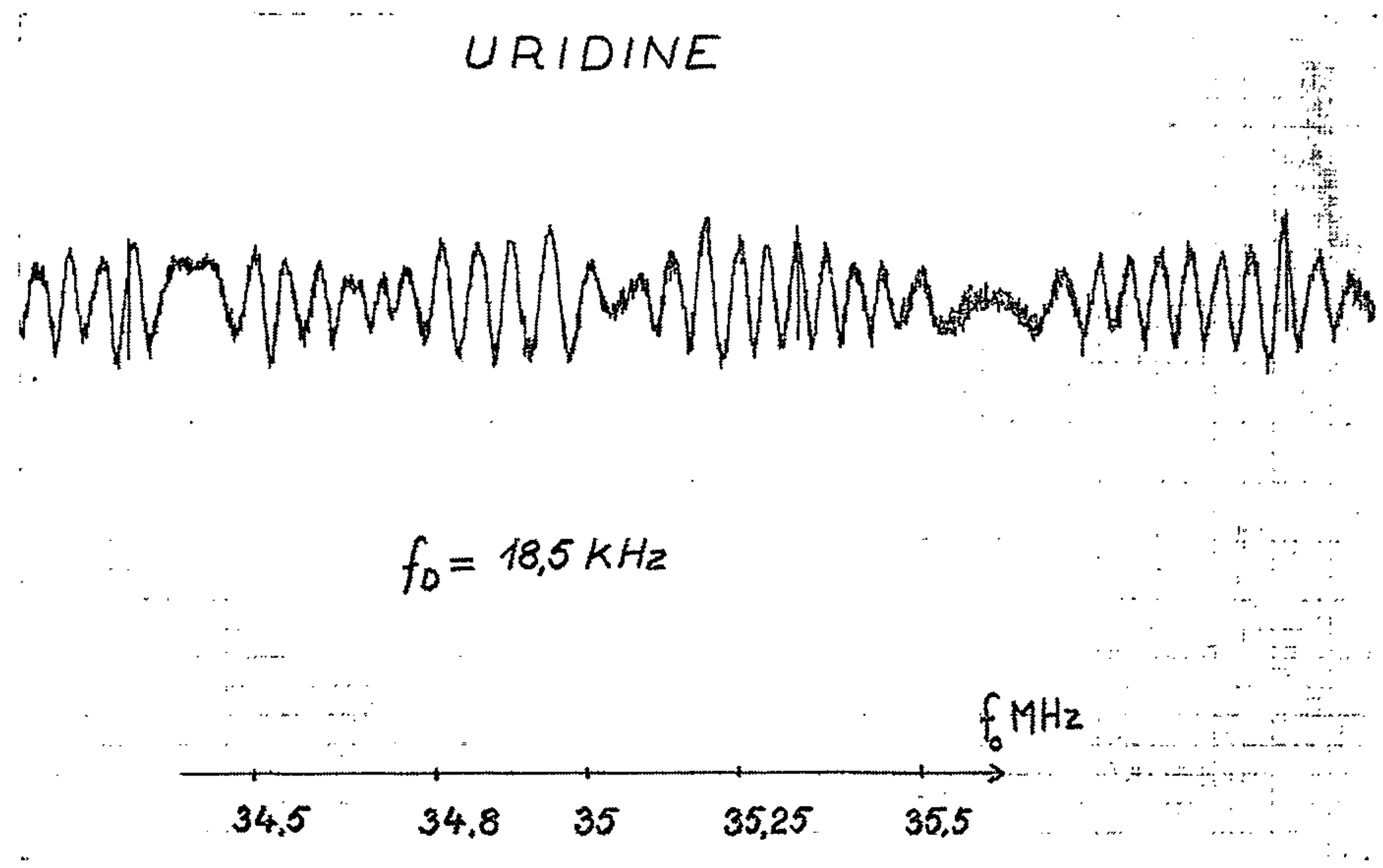



Fig. 3.

et Duchesne ([8]). Les figures 1, 2, 3 et 4 représentent des spectrogrammes obtenus à la température ambiante avec la cytosine, la purine, l'uridine

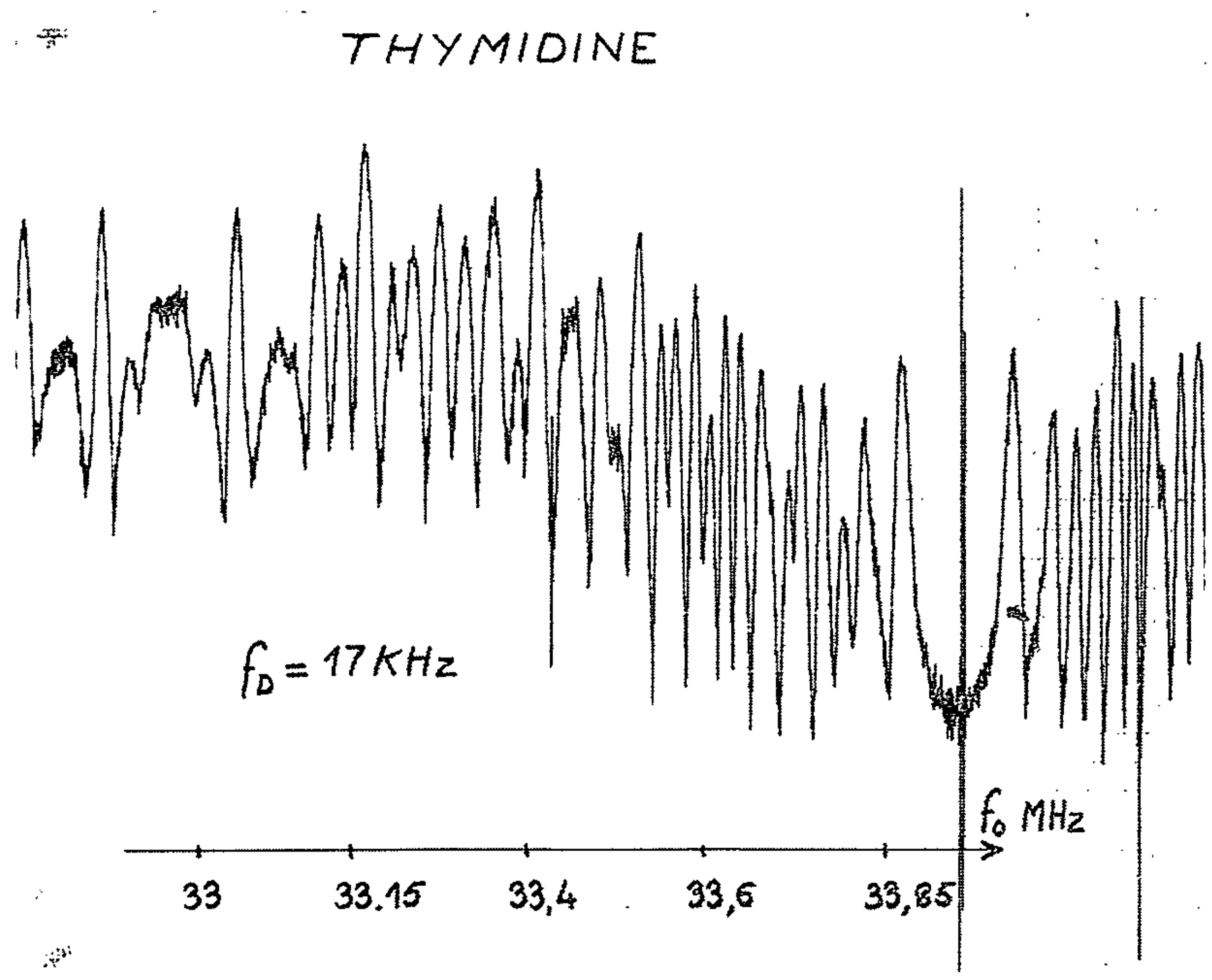



Fig. 4.

et la thymidine. Les spectres sont très reproductibles pour une fréquence de découpage donnée et une température constante.

Lorsque la température T varie, on observe, pour chaque pic, un décalage de la fréquence qu'on peut caractériser par le coefficient $\Lambda = (1/f)(\Delta f/\Delta T)$. Avec la cytosine à 31 MHz et autour de 295°K, Λ est de l'ordre de 2 à $3.10^{-4}$ par degré.

Nous n'avons obtenu aucune résonance dans la gamme 20-40 MHz avec des acides désoxyribonucléiques de thymus de veau et d'érythrocyte de poulet hautement polymérisés [ε (P) inférieur à 7 000]. Les résonances décelées sur certains échantillons pour lesquels ε (P) est très grand ([8]) pourraient être dues aux nucléotides libres et non à la structure hélicoïdale.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, V, Interscience, New York, 1960.

([2]) S. Furberg, *Nature*, 164, 1949, p. 22.

([3]) W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and their application to Ultrasonics,* Van Nostrand, New York, 1950, p. 47.

([4]) J. Duchesne et A. Monfils, *Bul. Acad. Roy. Belge*, Cl. Sciences, 41, 1955, p. 165; S. Kojima, K. Tsukada, S. Ogawa, A. Shimauchi et N. Matsumia, *J. Phys. Soc. Japan*, 10, 1955, p. 265.

([5]) T. P. Das et E. L. Hahn, *Quadrupole resonance Spectroscopy, Solid State Physics*, Suppl. n° 1, Academic Press, New York, 1958, p. 90.

([6]) L'installation sera décrite ultérieurement.

([7]) Ces produits nous ont été fournis par le Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, a propos de l'exécution de recherches incluses dans le programme *Aspects physicochimiques de la Biologie* du Centre National de la Recherche Scientifique.

([8]) M. Read et J. Duchesne, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1724.

*(Laboratoire d'Électronique de l'Université de Lyon, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e.)*

HISTOCHIMIE. — *Contribution à l'étude du dimorphisme sexuel rénal : les activités cholinestérasiques et aminopeptidasique rénales chez* Chamælo (Reptilia). Note (*) de M^lle **Lucie Arvy**, présentée par M. Robert Courrier.

Le dimorphisme sexuel rénal est très accentué chez les Chamaéléonidés. Le rein de la femelle est riche en peptidase et ses glomérules de Malpighi ont une activité acétylcholinestérasique. Le segment sexuel est riche en butyrylcholinestérase.

Les particularités du néphron de certains Reptiles sont connues depuis près d'un siècle; c'est, en effet, en 1866, que Gambert (1) a signalé l'élargissement singulier du segment terminal du néphron de l'Ophidien *Natrix natrix;* mais ce n'est qu'en 1903 que Regaud et Policard (2) ont remarqué que ce segment n'existait que chez les mâles; ils l'ont trouvé chez *Natrix, Zamenis, Lacerta* et *Anguis.* Zarnik (3), Huber (4), Cordier (5) ont décrit ce segment chez divers Reptiles et Cordier (5) en a fait une étude histologique comparée remarquablement détaillée chez divers Ophidiens et Lacertiliens. Les recherches ultérieures [(6) à (13)] ont précisé les caractères du dimorphisme sexuel rénal chez *Tropidonotus, Lacerta* et *Vipera.* Étudiant *Uromastix*, Courrier (14) signalait, dès 1929, l'intérêt qu'il y aurait à établir si la sécrétion rénale du segment sexuel était sous l'influence des hormones testiculaires; les recherches ultérieures ont prouvé qu'il en est bien ainsi : la castration fait disparaître l'activité saisonnière de ce segment chez *Lacerta* [Herlant (15), Regamey (16)], chez *Anguis* [Herlant (15)] et chez un lézard japonais, *Tachydromus tachydromoides* [Takewaki et Fukuda, (17)]; lors de ses recherches sur quelques reptiles du Sud-algérien, Kehl [(18) à (20)] a pu observer que le benzoate d'androstérone provoque le développement de ce segment chez la femelle d'*Uromastix* (19). Cependant il ne semble pas que les Chamaéléonidés aient été examinés à ce point de vue. En outre, les activités enzymatiques rénales des Reptiles n'ont été l'objet que de rares recherches [(13) et (21) à (27)] histoenzymologiques [(13) et (21) à (24)] ou biochimiques [(25), (26)]; nous savons que les reins des quelques Reptiles qui ont été examinés ont des activités phosphatasiques et estérasiques carboxyliques et que le rein des Crocodyliens est riche en xanthinoxydase et en arginase (25), les reins de *Thalassochelys caretta* et de *Testudo græca* (26), d'*Uromastyx ægyptia*, de *Chalcides ocellatus*, de *Psammophis sibilans* et de *Zamenis diadema* ont également de fortes activités xanthinoxydasiques (25). Cependant, ceux de ces quatre derniers, soit les deux Lacertiliens et les deux Ophidiens, ont une arginase (25), alors que les reins de tortue en sont dépourvus. Une activité cholinestérasique existe dans la capsule de Bowman d'*Helostoma temmincki* Cuvier (27) et dans

les glomérules de *Varanus niloticus* [28]. Nous savons enfin que le segment sexuel du rein de *Thamnophis sirtalis* est dépourvu de succinodéshydrogénase [24]. Il m'a paru intéressant d'examiner le rein de quelques caméléons quant à leurs activités cholinestérasique et peptidasique.

*Matériel et techniques.* — J'ai pu examiner [30] à deux reprises à la fin de l'année 1963 (5 décembre) et encore les 16 et 23 janvier 1964, quelques reins de Chamaéléonidés, soit : *Chamæleon lateralis* Gray (deux mâles et deux femelles), *C. verrucosus* Cuvier (un mâle et deux femelles) et *C. brevicornis* Gunther (un mâle et deux femelles). Les reins fixés par le formol à 10 % neutre et froid, pendant moins de 24 h, ont été coupés au microtome à congélation et examinés après mise en œuvre d'une variante de la technique mercaptidogène de Koelle-Gerebtzoff [22] pour les cholinestérases et après mise en œuvre de la technique de Naehlas et col. [29] pour l'activité peptidasique.

*Observations.* — Chez les caméléons examinés le segment sexuel rénal était si développé qu'il était visible à l'œil nu (*fig.* 1 et 2); ce segment rappelait absolument celui décrit chez le Lacertilien *Phrynosoma cornutum* par Cordier [5]; en effet, les nombreux granules de sécrétion contenus dans son épithélium lui communiquaient par places, une opacité blanchâtre particulière. Sur coupes longitudinale (*fig.* 4) ou transversale (*fig.* 5 et 6) les segments sexuels rénaux occupaient une surface de beaucoup supérieure aux segments non sexuels et ces derniers semblaient fonctionnellement très réduits car leur épithélium était bas et leurs glomérules de Malpighi peu apparents.

La recherche de l'activité peptidasique permet de voir que cette activité existe sur toute la longueur des néphrons chez la femelle alors qu'elle n'est décelable que dans une portion très restreinte des néphrons du mâle, celle qui correspond au segment le plus riche de la femelle, c'est-à-dire le tube contourné; cette particularité jointe à l'absence de peptidase dans le segment sexuel fait que les coupes de reins du mâle et de la femelle sont extrêmement dissemblables après la mise en évidence de l'activité peptidasique.

EXPLICATION DES FIGURES.

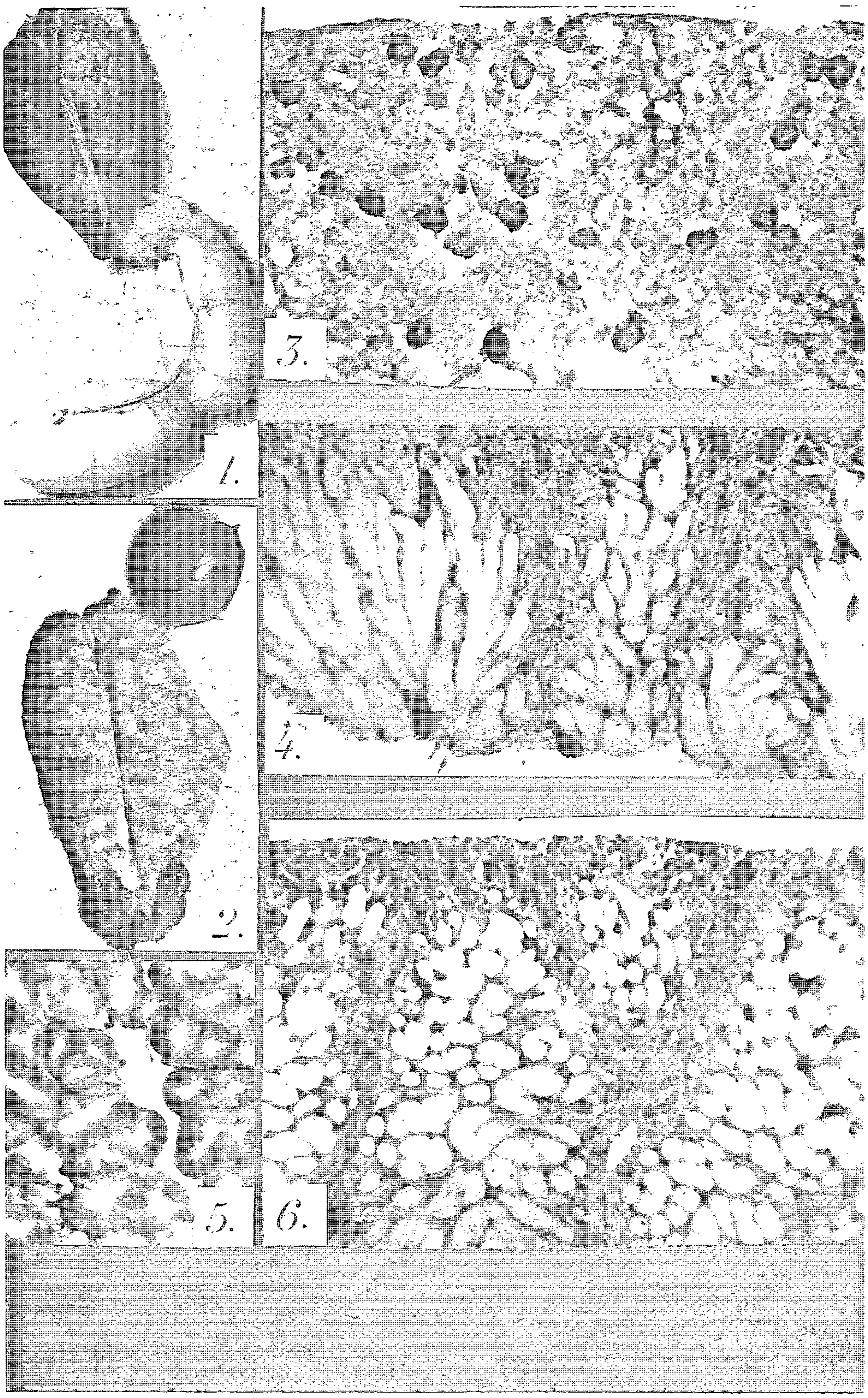
Fig. 1 à 6. — Rein de *Chamæleon verrucosus.*

Fig. 1. — Rein de la femelle avec deux œufs.

Fig. 2. — Rein du mâle avec, *en haut, à droite,* un testicule; la portion rénale constituée par le segment sexuel (gris clair) est plus importante que le reste du néphron.

Fig. 3, 4, 5, 6. — Activités cholinestérasiques rénales; Fig. 3 : Activité acétylcholinestérasique chez la femelle; Fig. 4 et 5 : Même activité chez le mâle; Fig. 4 : Segment sexuel sectionné longitudinalement; Fig. 5 : Segment sexuel sectionné transversalement;

Fig. 6 : Activité butyrylcholinestérasique dans le segment mâle du néphron.


1.
2.
3.
4.
5.
6.

L'activité acétylcholinestérasique n'existe guère que dans les glomérules de Malpighi chez la femelle (*fig.* 3). L'activité butyrylcholinestérasique est assez forte sur toute la hauteur de l'épithélium du segment sexuel des mâles.

*Conclusions.* — Il existe un dimorphisme sexuel rénal très marqué chez les Chamaéléonidés; le segment sexuel dépourvu de peptidase et d'acétylcholinestérase a une activité butyrylcholinestérasique histochimiquement décelable.

(*) Séance du 16 mars 1964.


(1) O. GAMPERT, *Z. wis. Zool.*, 16, 1866, p. 369-373.
(2) C. REGAUD et A. POLICARD, *C. R. Soc. Biol.*, 55, 1903, p. 216-218 et 973-974; *Arch. Anat. micr.*, 6, 1903, p. 191-282.
(3) B. ZARNIK, *Ienaische Z. Naturwis.*, 46, 1910, p. 113-224.
(4) C. HUBER, *Anat. Rec.*, 13, 1917, p. 305.
(5) R. CORDIER, *Arch. Biol.*, 38, 1928, p. 109-171.
(6) P. REISS, *C. R. Soc. Biol.*, 88, 1923, p. 445-447.
(7) H. VØLSOE, *Spolia Zoologica Musei*, Copenhague, 5, 1944, p. 172.
(8) G. T. DORNESCO, *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925, p. 1620-1621.
(9) M. HERLANT, *C. R. Soc. Biol.*, 107, 1931, p. 890.
(10) P. FEYEL, *Thèse*, Paris, 1935, p. 216.
(11) W. FOX, *J. Morphol.*, 90, 1952, p. 481-453 et 95, 1954, p. 415-450.
(12) H. SAINT-GIRONS, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 91, 1957, p. 284-350.
(13) M. GABE, *Ann. Histochimie*, 4, 1959, p. 23-31.
(14) R. COURRIER, *Arch. Anat. micr.*, 25, 1929, p. 388-394.
(15) M. HERLANT, *Arch. Biol.*, 44, 1933, p. 347.
(16) J. REGAMEY, *Rev. suisse Zool.*, 42, 1935, p. 87-168.
(17) K. TAKEWAKI et S. FUKUDA, *J. Fac. Sci. Tokyo. Imp. Univ.*, 4, 1935, p. 1.
(18) R. KEHL, *C. R. Soc. Biol.*, 118, 1935, p. 1077.
(19) R. KEHL, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 142.
(20) R. KEHL, *Rev. canad. Biol.*, 3, 1944, p. 131-187.
(21) L. ARVY et M. GABE, *Proc. Konig. Nederl. Acad. Wet.*, C 55, 1952, p. 359-369.
(22) L. ARVY, *Biol. méd.*, 46, 1957, p. 38, *fig.* 19 et 20.
(23) L. ARVY et A. BONICHON, *Z. Zellf.*, 48, 1958, p. 519-535.
(24) J. E. BISHOP, *J. Morphol.*, 104, 1959, p. 307-358.
(25) F. KALLIL et G. HAGGAG, *Z. vergl. Physiol.*, 43, 1960, p. 269-277.
(26) G. RICCERI, *Arch. Sc. biol.*, 38, 1954, p. 83-88.
(27) A. STOLK, *Experientia.*, 17, 1961, p. 466.
(28) L. ARVY, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1962, p. 1950.
(29) M. M. NACHLAS, D. T. CRAWFORD et A. M. SELIGMAN, *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 264.


(30) Grâce aux Docteurs Brygoo et Dodin (Institut Pasteur de Tananarive, Madagascar).

(*C. N. R. Z., à Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Différenciation des protéases du chyle de* Pieris brassicæ, *par l'étude de leur spécificité.* Note (*) de M^lle **Marguerite Lecadet** et M. **Raymond Dedonder**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'action de la préparation enzymatique du chyle de *Pieris brassicæ* sur l'insuline native, le glucagon et sur des substrats synthétiques a permis de caractériser les protéases qui la constituent par leur spécificité. L'une de ces protéases hydrolyse les liaisons peptidiques au niveau du carboxyle de l'arginine, la deuxième enzyme rompt les liaisons peptidiques au niveau des acides aminés aromatiques.

Dans une Note précédente (1), nous avons mis en évidence l'existence de deux enzymes protéolytiques dans le chyle de *Pieris brassicæ*. Nous avons cherché à les différencier par leur action sur des substrats protéiques ou peptidiques de structure connue, insuline et glucagon, et sur des substrats synthétiques.

1. *Action de préparations partiellement purifiées sur l'insuline et le glucagon.* — Les premières expériences relatives à la spécificité ont été réalisées en suivant l'hydrolyse de l'insuline native, à la concentration de 5,7 mg/ml (soit $5.10^{-4}$ M), par des préparations enzymatiques partiellement purifiées (stade II) (1). Elles nous ont permis de mettre en évidence, dans les lysats, la présence de nombreux peptides et acides aminés libres. L'hydrolyse des liaisons peptidiques a été suivie quantitativement par dosage à la ninhydrine, selon la technique de Moore et Stein (2). Après 2 h d'incubation à 35°, en tampon bicarbonate pH 9,5 M/20, avec l'enzyme à la concentration de 100 μg/ml (soit un rapport enzyme/substrat = 1/57), nous constatons une hydrolyse plus poussée que celle obtenue avec pepsine ou trypsine, utilisées dans les mêmes conditions à leur pH optimal. Le nombre d'équivalents $NH_2$ libérés par mmole de substrat est de 5,4, alors qu'il est de 2,5 pour la pepsine et de 1,6 pour la trypsine.

Après chromatographie du lysat, obtenu par action de la préparation de chyle de *Pieris*, suivie d'électrophorèse en tampon pyridine-acétate de pH 4,5 (selon Ingram) (3), on peut révéler par la ninhydrine 15 taches, parmi lesquelles les acides aminés libres : phénylalanine, tyrosine, leucine et très probablement alanine. Étant donné la structure de l'insuline, la présence de ces acides aminés implique la rupture des liaisons peptidiques au niveau des acides aminés aromatiques : phénylalanine et tyrosine, et au niveau de la leucine. Des résultats identiques sont obtenus à pH moins élevé, en tampon véronal de pH 8,8 M/20.

Nous avons de la même manière suivi l'hydrolyse du glucagon, constitué par une seule chaîne peptidique. A la concentration de 3,5 mg/ml, soit $5.10^{-4}$ M, ce substrat est hydrolysé par la préparation de *Pieris*, en 2 h à pH 9,5, avec libération de 2,2 méquiv $NH_2$ par m mole de substrat. Par électrochromatographie, nous avons pu observer dans les lysats la

présence de 14 taches (révélables à la ninhydrine), parmi lesquelles les acides aminés libres : arginine et leucine. La présence d'arginine libre ne peut s'expliquer que par la rupture de liaisons peptidiques au niveau de cet acide aminé (les deux résidus arginine du glucagon sont contigus). D'autre part, la présence de leucine implique des ruptures au niveau de la tyrosine et de la leucine.

2. *Hydrolyse des substrats synthétiques.* — Nous avons confirmé ces résultats en étudiant l'action de la préparation enzymatique (stade II) sur des substrats synthétiques dérivés des acides aminés précédemment cités.

L'hydrolyse de ces substrats a été estimée quantitativement par dosages à la ninhydrine. D'après les résultats rassemblés dans le tableau I, nous voyons que les substrats basiques et aromatiques (amides ou dipeptides substitués) sont les plus rapidement hydrolysés. Une faible hydrolyse du substrat leucyl-leucine est observée; la préparation semble inactive sur d'autres dipeptides et sur les tripeptides, ce qui exclurait la présence d'une dipeptidase.

TABLEAU I.

*Hydrolyse de quelques substrats synthétiques par une préparation enzymatique partiellement purifiée contenant les deux enzymes (stade II).*

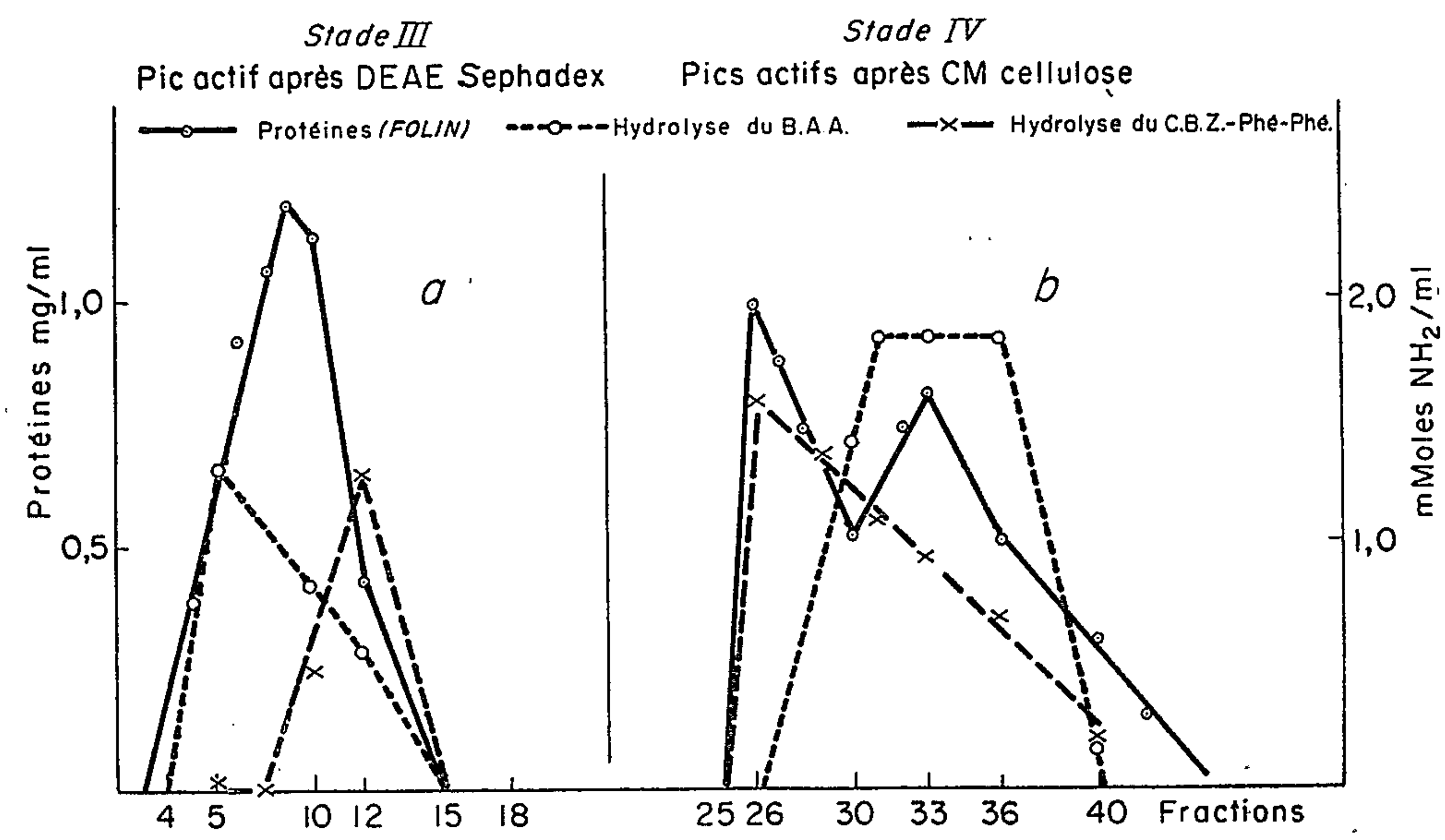
L'incubation est réalisée à 35° en tampon bicarbonate pH 10,5 M/20. Les résultats sont exprimés en m moles d'équivalents $NH_2$ libérés par litre, après 30 mn de réaction.

| Substrats : concentration $2,5.10^{-3}$ M. | Équivalents $NH_2$ (mmoles/l). |
|---|---|
| Benzoyl-arginine amide (BAA) | 1,25 à 1,8 |
| Carbobenzoxy-phénylalanyl-phénylalanine | 1,25 |
| Carbobenzoxy-phénylalanyl-leucine | 2 |
| Carbobenzoxy-glycyl-phénylalanine | 0,16 |
| Acétyl-tyrosine amide | 0,3 |
| Phényl-alanine amide | 0,67 |
| Leucyl-leucine | 0,12 |
| Glycyl-L-tyrosine | 0 |
| Glycyl-L-proline | 0 |
| D-L-Alanyl-glycyl-glycine | 0 |
| Glycyl-glycine | 0 |

Mentionnons enfin l'action estérasique de la préparation sur : tosyl-arginine-méthyl-ester (TAME), substrat de la trypsine, et sur acétyl-tyrosine-éthyl-ester (ATEE), substrat de la chymotrypsine. L'hydrolyse de ces esters a été suivie quantitativement selon la méthode potentiométrique de Schwert [4]; le nombre de micromoles de substrat hydrolysées par minute et par microgramme d'enzyme est de 0,029 pour TAME et 0,010 pour ATEE.

3. *Différenciation des enzymes par leur spécificité.* — Les préparations enzymatiques, au stade II de purification, telles que nous les avons

utilisées, se caractérisaient par leur action sur les liaisons peptidiques au niveau des acides aminés basiques et aromatiques. Au stade suivant de purification, après chromatographie sur DEAE Sephadex, nous avons pu remarquer que certaines fractions du pic actif agissaient sur les substrats des types basiques et aromatiques, alors que les premières fractions sorties étaient actives seulement sur benzoyl-arginine-amide (*fig.* 1 *a*). Avec ces dernières fractions, l'action sur l'insuline n'est pas accompagnée de la libération de phénylalanine, tyrosine et leucine. Il était alors possible de supposer une hétérogénéité de la préparation. Cette hypothèse a été vérifiée par la séparation, sur colonne de CM-cellulose (stade IV), de deux pics, dus à la présence de deux enzymes protéolytiques.




Nous avons étudié l'action de différentes fractions correspondant à ces deux pics d'activité, sur les substrats synthétiques : benzoyl-arginine-amide (BAA) et carbobenzoxy-phénylalanyl-phénylalanine (CBZ-Phe-Phe), dans les conditions précédemment décrites au tableau I. Nous observons (*fig.* 1 *b*) une dissociation des activités sur ces deux substrats : les fractions du premier pic sont actives sur CBZ-Phe-Phe, alors que les fractions du deuxième pic sont actives sur BAA.

Étant donné la séparation incomplète des deux activités, nous avons suivi l'action des différentes fractions sur les deux substrats (à la même concentration), en fonction du temps et de la concentration en enzyme. La vitesse de la réaction a été définie, comme étant le nombre de micromoles de substrat hydrolysé, par minute et par microgramme d'enzyme. Elle atteint 0,98 pour les fractions du premier pic, actif sur CBZ-Phe-Phe (fraction 26 à 29) et 1,16 pour les fractions du deuxième pic, actif sur BAA. Dans ces conditions, les fractions de chacun de ces pics réagissent bien

spécifiquement sur l'un des deux substrats. Dans chacun des cas, l'hydrolyse du deuxième substrat est très faible.

Notons que l'enzyme du pic 2 présente vis-à-vis du BAA une activité spécifique plus importante (1,16) que celle de la trypsine à son pH optimal, sur ce substrat (0,26) à la même concentration.

Les deux protéases isolées du chyle de *Pieris brassicæ* sont donc des endopeptidases qui se différencient par leur spécificité. L'une des enzymes hydrolyse des liaisons peptidiques au niveau du carboxyle de l'arginine, avec une vitesse supérieure à celle de la trypsine; la deuxième protéase est active au niveau des liaisons aromatiques (type chymotrypsine). Ces deux enzymes présentent une activité estérasique, ce qui est compatible avec l'inhibition observée par le diisopropylfluorophosphate.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3117.

(2) S. Moore et W. H. Stein, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 357.

(3) V. M. Ingram, *B. B. A.*, 28, 1958, p. 539.

(4) G. W. Schwert, H. Neurath, S. Kaufman et J. E. Snore, *J. Biol. Chem.*, 172, 1948, p. 221.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Amides du phényl-1 amino-2 propane.* Note (*) de Mme **Germaine Thuillier** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'amidification du phényl-1 amino-2 propane par une série d'acides agissant comme régulateurs de croissance des végétaux a conduit à une nouvelle classe d'antidépresseurs puissants.

Certains amides basiques d'acides auxiniques sont des antidépresseurs (1). Dans le but de renforcer cette activité nous avons amidifié ces acides par le phényl-1 amino-2 propane et le phényl-1 méthylamino-2 propane dont les propriétés psychoanaleptiques sont bien connues. La création d'une fonction amide, difficilement hydrolysable, avait antérieurement

Tableau I.

*Amides du phényl-1 amino-2 propane racémique* : $R—CO—NH—CH\langle^{CH_3}_{CH_2C_6H_5}$.

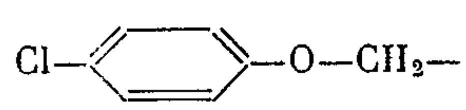
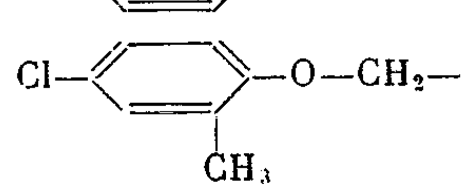
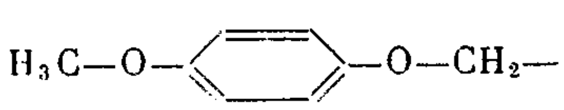
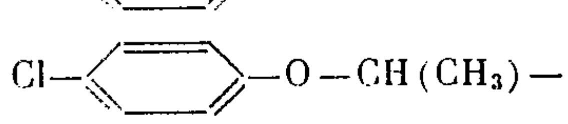
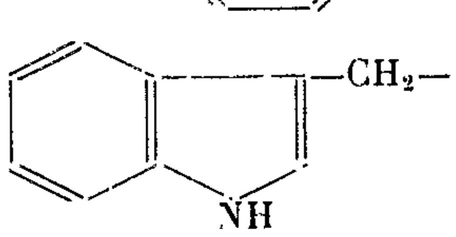
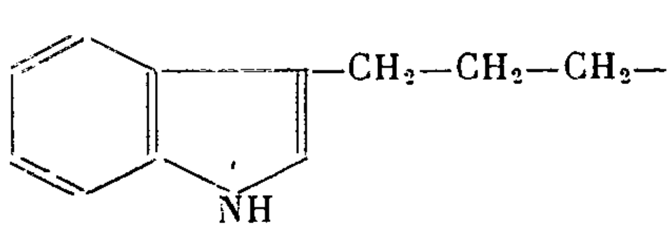
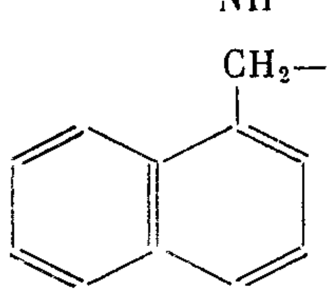
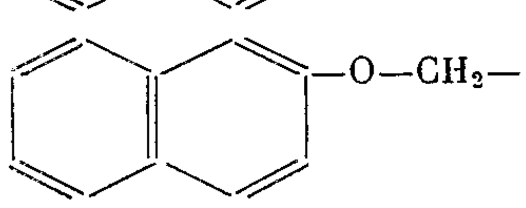
| N° | R. | Formule brute. | F (°C). | Analyse. C % th. | C % tr. | H % th. | H % tr. | N % th. | N % tr. | Méthode de préparation. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. |  | $C_{17}H_{18}O_2NCl$ | 122 | 67,21 | 67,22 | 5,93 | 5,95 | 4,61 | 4,62 | A |
| 2. |  | $C_{18}H_{20}O_2NCl$ | 106-107 | 68,03 | 67,79 | 6,29 | 6,07 | 4,41 | 4,33 | A |
| 3. |  | $C_{18}H_{21}O_3N$ | 92 | 72,24 | 72,68 | 7,02 | 6,79 | 4,68 | 4,62 | A |
| 4. |  | $C_{18}H_{20}O_2NCl$ | 130 | 68,03 | 67,85 | 6,29 | 6,22 | 4,41 | 4,40 | A |
| 5. |  | $C_{19}H_{20}ON_2$ | 98 | 78,08 | 77,59 | 6,84 | 6,94 | 9,58 | 9,48 | B |
| 6. |  | $C_{21}H_{24}ON_2$ | 103 | 78,75 | 78,97 | 7,50 | 7,40 | 8,75 | 8,82 | B |
| 7. |  | $C_{21}H_{21}ON$ | 136 | 83,16 | 83,30 | 6,93 | 6,91 | 4,62 | 4,67 | B |
| 8. |  | $C_{21}H_{21}O_2N$ | 123 | 78,99 | 78,68 | 6,58 | 6,63 | 4,38 | 4,49 | B |

TABLEAU II.

*Amides du phényl-1 méthylamino-2 propane racémique.*

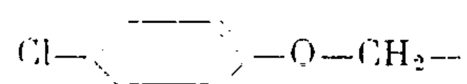
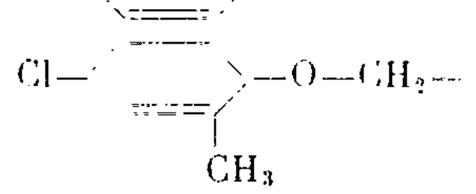
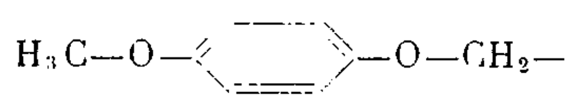
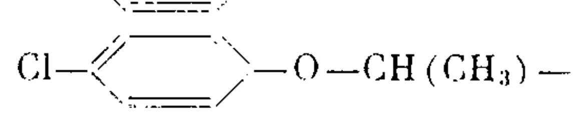
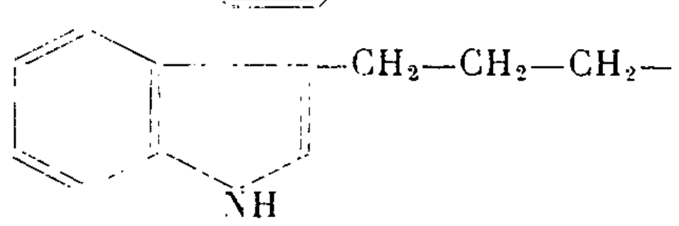
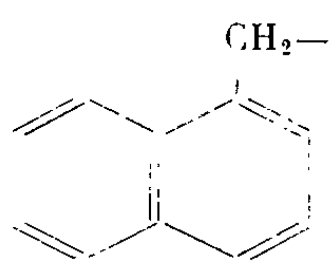
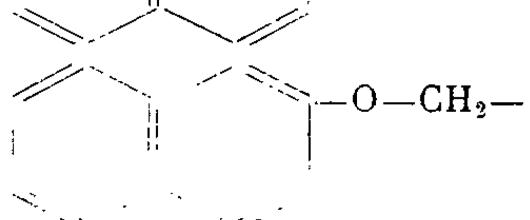
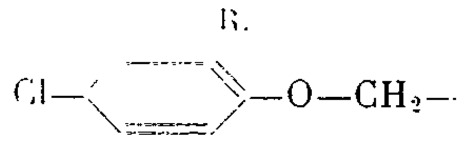
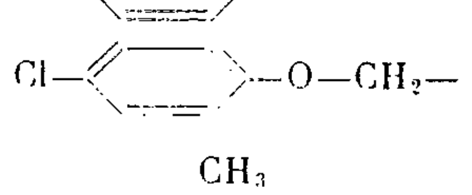
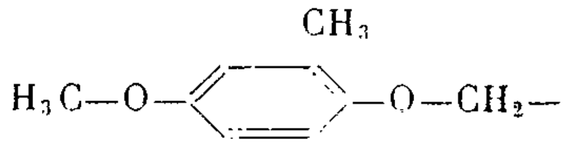
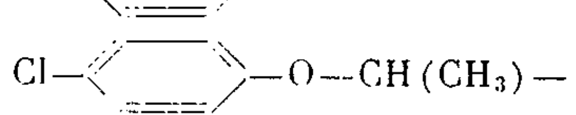
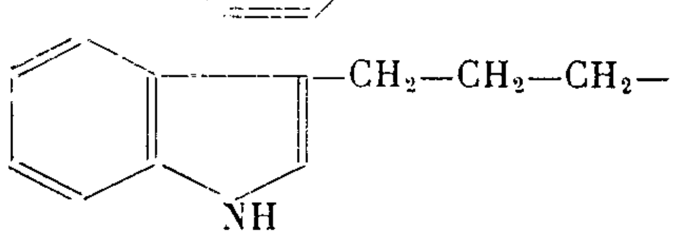
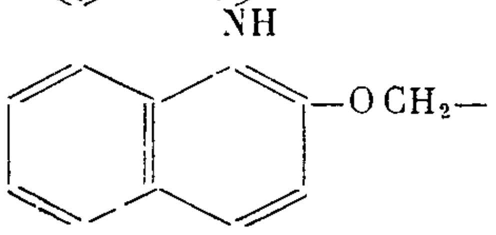
| N° | R. | Formule brute. | F (°C). | Analyse. C % th. | C % tr. | H % th. | H % tr. | N % th. | N % tr. | Méthode de préparation. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9. |  | $C_{18}H_{20}O_2NCl$ | 115 | 68,03 | 68,29 | 6,29 | 6,21 | 4,40 | 4,13 | A |
| 10. |  | $C_{19}H_{22}O_2NCl$ | 78 | 68,77 | 68,63 | 6,63 | 6,79 | 4,22 | 4,10 | A |
| 11. |  | $C_{19}H_{23}O_3N$ | 73 | 72,84 | 72,68 | 7,34 | 7,39 | 4,47 | 4,78 | A |
| 12. |  | $C_{19}H_{22}O_2NCl$ | 104 | 68,77 | 68,83 | 6,63 | 6,85 | 4,22 | 4,12 | A |
| 13. |  | $C_{22}H_{26}N_2O$ | 119 | 79,04 | 78,40 | 7,78 | 7,94 | 8,38 | 8,44 | B |
| 14. |  | $C_{22}H_{23}ON$ | 89 | 83,28 | 82,92 | 7,25 | 7,29 | 4,41 | 4,45 | B |
| 15. |  | $C_{22}H_{23}O_2N$ | 101 | 79,27 | 79,35 | 6,90 | 7,01 | 4,20 | 4,48 | B |

TABLEAU III.

*Amides du phényl-1 méthylamino-2 propane (isomère droit).*

| N° | R. | Formule brute. | F (°C). | Analyse. C % th. | C % tr. | H % th. | H % tr. | N % th. | N % tr. | Méthode de préparation. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16. |  | $C_{18}H_{20}O_2NCl$ | 73 | 68,03 | 68,21 | 6,29 | 6,25 | 4,40 | 4,24 | A |
| 17. |  | $C_{19}H_{22}NO_2Cl$ | 89 | 68,77 | 68,72 | 6,63 | 6,61 | 4,22 | 4,31 | A |
| 18. |  | $C_{19}H_{23}O_3N$ | 63 | 72,84 | 72,80 | 7,34 | 7,28 | 4,47 | 4,45 | A |
| 19. |  | $C_{19}H_{22}NO_2Cl$ | 118 | 68,77 | 69,02 | 6,63 | 6,53 | 4,22 | 4,27 | A |
| 20. |  | $C_{22}H_{26}N_2O$ | 112 | 79,04 | 79,25 | 7,78 | 7,72 | 8,38 | 8,38 | B |
| 21. |  | $C_{22}H_{23}O_2N$ | 112 | 79,27 | 79,31 | 6,90 | 6,85 | 4,20 | 4,29 | B |

conduit dans cette série à des composés d'activité fortement diminuée, mais dépourvue d'effets cardio-vasculaires indésirables ([2]). L'hypothèse d'un mécanisme d'action impliquant l'hydrolyse *in vivo* des amines acylées en phényl-1 amino-2 propane libre doit être rejetée, car aucune corrélation n'a pu être établie entre la vitesse d'hydrolyse de ces composés et leur activité excitante ([3]).

Nous avons acylé par une série d'acides le phényl-1 amino-2 propane racémique ainsi que le phényl-1 méthylamino-2 propane racémique et son isomère droit. On trouvera la liste des composés préparés et leurs constantes physiques dans les tableaux ci-joints.

On a utilisé pour leur préparation deux méthodes différentes :

A. Des quantités équimoléculaires de chlorure d'acide et d'amine sont mises en présence dans du benzène à une température qu'on maintient inférieure à 20°. Lorsque l'addition est terminée. le mélange est chauffé à reflux pendant 1 h 30 mn. Après refroidissement, la solution benzénique est lavée avec une solution aqueuse à 10 % de carbonate de sodium, puis à l'eau. Le benzène est chassé sous pression réduite et l'amide est recristallisé dans de l'isopropanol.

B. Des quantités équimoléculaires d'amine et d'acide sont chauffées pendant 6 h à 170°. Après refroidissement, le mélange est repris par du benzène, lavé avec une solution à 10 % de carbonate de sodium, puis à l'eau. Le benzène est chassé sous pression réduite et l'on recristallise l'amide obtenu dans l'isopropanol ou l'éthanol à 50 %.

L'étude pharmacologique et clinique ([4]) des amides du phényl-1 amino-2 propane que nous avons préparés a confirmé que ces composés représentaient une nouvelle classe d'antidépresseurs puissants.

(*) Séance du 9 mars 1964.

([1]) M. Kurihara, J.-L. Granjean, H. Nakajima et J. Thuillier, *Comptes rendus*, 156, 1962, p. 1280.

([2]) Ng. Dat Xuong, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 138.

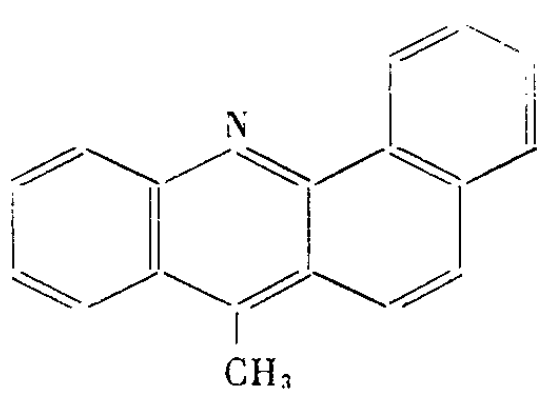
([3]) S. Shapiro, I. Rose et L. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6065-6072.

([4]) G. Thuillier, P. Rumpf et J.-E. Thuillier, Brevets français, n^os provisoires : 893.528 (6 avril 1962) et 964.362 (19 février 1964), Centre National de la Recherche Scientifique et Institut National d'Hygiène.

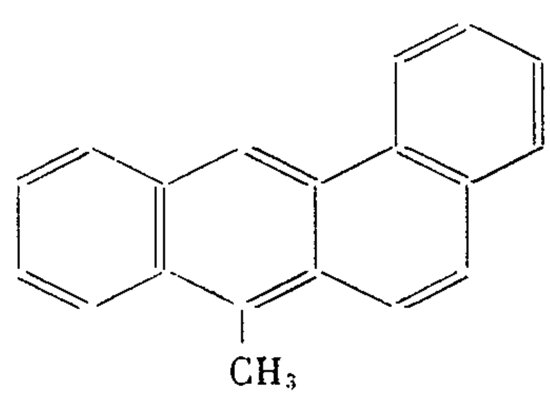
*(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)*

CANCÉROLOGIE. — *Activité cancérogène de quelques isostères azotés d'hydrocarbures pentacycliques cancérogènes.* Note (*) de MM. **Antoine Lacassagne**, Membre de l'Académie, **Nguyen P. Buu-Hoï**, **François Zajdela** et **Philippe Mabille.**

Il a été reconnu, depuis longtemps déjà [1], qu'on peut remplacer, dans la molécule de nombreux dérivés cancérogènes du 1.2-benzanthracène, un des cycles benzéniques par un cycle pyridine (isostère azoté du cycle benzénique) sans changer — au moins qualitativement — l'activité biologique. Par exemple, la 10-méthylbenzacridine (I) est un cancérogène puissant comme le 10-méthyl-1.2-benzanthracène (II) dont elle dérive par remplacement du cycle benzénique par un cycle pyridique. La mesure dans laquelle cette opération théorique de substitution change l'activité au point de vue quantitatif, dépend de chaque cas particulier [2].



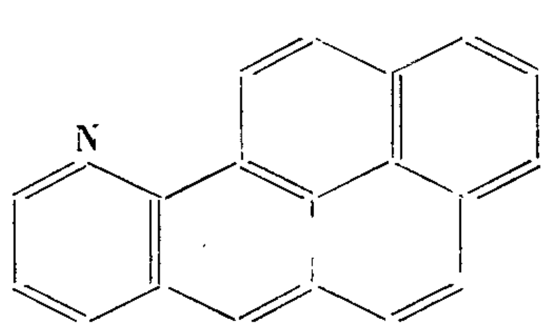

(I)



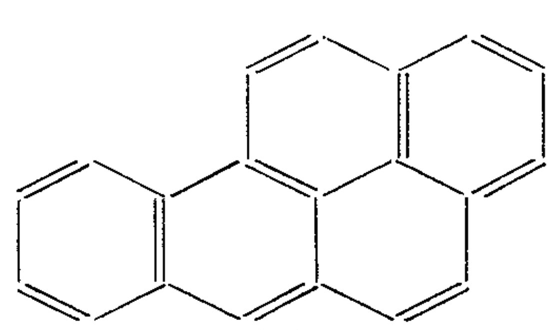

(II)

1. Il était intéressant d'étendre cette étude comparative à d'autres familles d'hydrocarbures cancérogènes, notamment à des hydrocarbures pentacycliques fortement actifs, comme le 3.4-benzopyrène, le 1.2 : 3.4-dibenzophénanthrène et le 3.4-benzofluoranthène, ou moins actifs tels que le 11.12-benzofluoranthène.

Fort peu de données existent à ce sujet dans la littérature. Les deux seuls travaux faits dans ce même ordre d'idées concernent tous deux le pyrido-(2'.3' : 3.4) pyrène (III), autrefois appelé « pyrénoline ». Utilisant ce corps en applications sur la peau de souris, Badger, Cook, Kennaway et coll. [3] l'ont trouvé inactif. Cette absence de pouvoir cancérogène de cet isostère du 3.4-benzopyrène (IV) fut confirmée peu de temps après par Shear et Leiter au moyen de la technique des injections sous-cutanées; mais l'expérience de ces deux derniers auteurs n'avait duré que neuf mois [4].

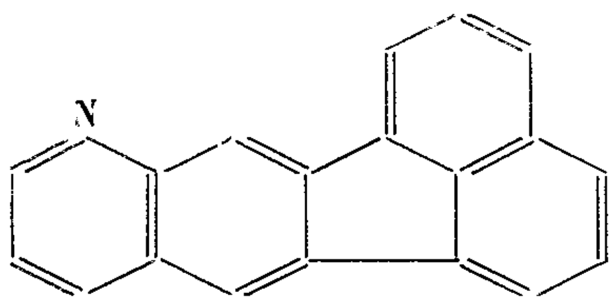



(III)

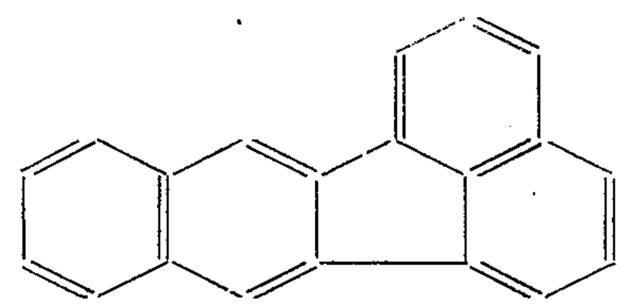


(IV)

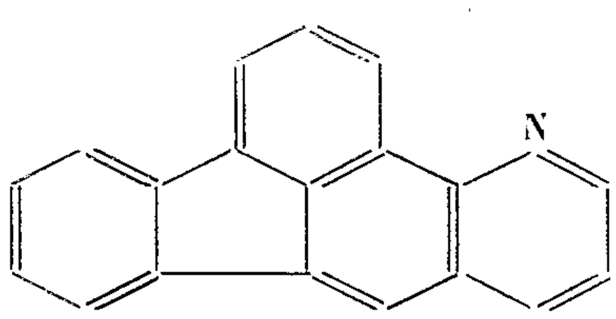
Outre la pyrénoline (III) dont nous avons repris l'étude, nous avons examiné les trois composés suivants : le pyrido-(3'.2' : 11.12) fluoranthène (V), isostère du 11.12-benzofluoranthène (VI); le pyrido-(3'.2' : 3.4) fluoranthène (VII), isostère du 3.4-benzofluoranthène (VIII); et le pyrido-(3'.2' : 5.6) chrysène (IX), isostère du 1.2 : 3.4-dibenzophénanthrène (X).



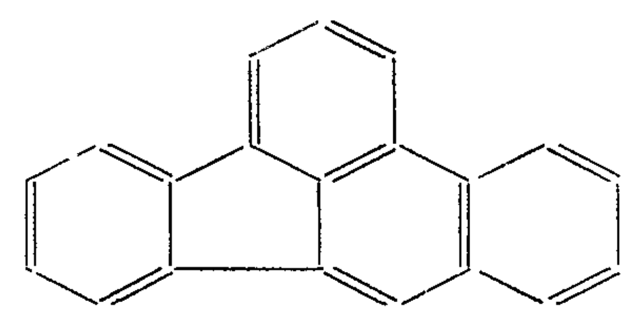

(V)



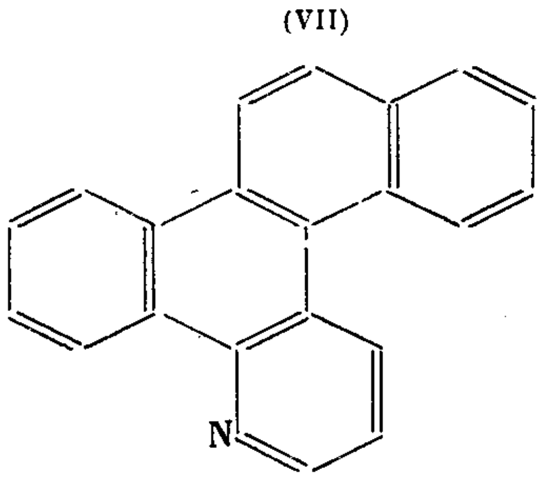
(VI)



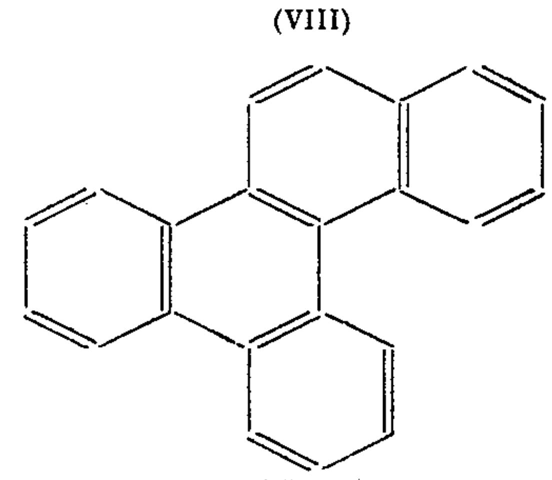

(VII)



(VIII)




(IX)



(X)

2. Ces quatre composés ont été synthétisés dans notre laboratoire de Chimie organique, par la méthode de Skraup, à partir des 3-aminopyrène, 4-aminofluoranthène, 11-aminofluoranthène et 6-aminochrysène. Leur pouvoir cancérogène a été déterminé par le procédé habituel, utilisé dans la plupart de nos expériences antérieures; trois injections, à un mois

TABLEAU I.

| Substance. | Nombre d'animaux. | Nombre de sarcomes. | Latence moyenne (jours). | Index de sarcomes (selon Iball) (*). |
|---|---|---|---|---|
| III ([a]) | 28 { 14 ♂ / 14 ♀ | 4 / 3 | 193 | 14 |
| V ([b]) | 14 { 7 ♂ / 7 ♀ | 0 / 0 | – | Produit inactif |
| VII ([c]) | 15 { 8 ♂ / 7 ♀ | 3 / 0 | 201 / – | 43 / 0 } 10 |
| IX ([d]) | 14 { 7 ♂ / 7 ♀ | 5 / 4 | 241 | 28 |

Restent en vie et sans tumeur, après plus de 500 jours : ([a]) 5 ♂ et 8 ♀ ; ([b]) 6 ♂ et 3 ♀ ; ([c]) 4 ♂ et 5 ♀ ; ([d]) 2 ♀.

(*) $\dfrac{\text{\% des tumeurs apparues à partir du temps de latence le plus court}}{\text{Temps moyen de latence}} \times 100.$

d'intervalle (dans le tissu sous-cutané du flanc droit), de 0,6 mg de la substance dissoute dans 2/10e de millilitre d'huile d'olive neutralisée et stérilisée. Chacun des produits a été administré à des souris de 5 à 6 mois d'âge, appartenant à la lignée XVIInc/Z de l'Institut du Radium. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.

Il ressort des résultats précédents que, pour trois sur quatre des cancérogènes dont un isostère a été essayé (ceux du 3.4-benzopyrène, du 11.12-benzofluoranthène et du 1.2 : 3.4-dibenzophénanthrène), le remplacement d'un noyau benzénique externe par un noyau pyridique conserve un certain degré d'activité sarcomogène.

Le tableau II ci-dessous montre les différences qualitatives entre chaque hydrocarbure et son isostère azoté.

TABLEAU II.

Indice de sarcome (selon Iball)

| des hydrocarbures. | | des isostères azotés. | |
|---|---|---|---|
| 3.4-benzopyrène | ♂ 91 (*)<br>♀ 47 (*) | Composé (III) | 14 |
| 3.4-benzofluoranthène | ♂ 50 (*) | » (V) | 0 |
| 11.12-benzofluoranthène | ♂ 24 (*) | » (VII) | ♂ 43 |
| 1.2 : 3.4-dibenzophénanthrène : | sarcomogène (**) | » (IX) | 28 |

(*) *Voir* (5).
(**) 5 sarcomes sur 30 souris (3).

Comme on le voit, en général le remplacement d'un cycle benzénique par un cycle pyridique diminue quelque peu l'activité cancérogène; celle-ci persiste dans deux exemples sur quatre, elle est même exaltée dans un troisième. D'autre part, il convient de rappeler qu'à chaque hydrocarbure polycyclique correspond un grand nombre d'isostères azotés. En ne considérant, par exemple, que le noyau benzénique externe du 3.4-benzopyrène, il existe quatre isostères pyridiques possibles; quant au 3.4-benzofluoranthène, il en possède 12 possibles. On est donc conduit à considérer que le nombre des composés polycycliques cancérogènes possibles doit être beaucoup plus grand que celui auquel on pouvait s'attendre par la seule étude des hydrocarbures aromatiques condensés.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, J. LECOCQ et G. RUDALI, *Bull. Assoc. franç. Cancer*, 33, 1946, p. 48 et 34, 1947, p. 22.
(2) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, R. DAUDEL et F. ZAJDELA, *Advances Cancer Research*, 4, 1956, p. 315).
(3) G. M. BADGER, J. W. COOK, C. L. HEWETT, E. L. KENNAWAY, N. M. KENNAWAY, R. H. MARTIN et A. M. ROBINSON, *Proc. Roy. Soc.*, [B], 129, 1940, p. 439.
(4) M. J. SHEAR et J. LEITER, *J. nat. Cancer Inst.*, 2, 1941, p. 241.
(5) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, F. ZAJDELA, D. LAVIT-LAMY et O. CHALVET, *Acta Unio int. c. Cancer*, 19, 1963, p. 490.

(*Institut du Radium, 26, rue d'Ulm, Paris 5e.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude expérimentale de l'action protectrice exercée par des hydroxydes d'aluminium vis-à-vis de lésions fibrogènes par quartz.* Note (*) de MM. **Albert Policard**, Membre de l'Académie, **Maurice Letort**, **Jean Charbonnier**, **André Collet**, Mme **Henriette Daniel-Moussard** et M. **Jean-Charles Martin**.

L'analyse des causes probables de l'action inhibitrice de poudres de diatomite sur le développement des granulomes fibrogènes par quartz nous avait conduits à mettre en cause des impuretés présentes naturellement dans la silice fossile [(1) à (4)]. La très faible quantité de ces impuretés ne nous ayant pas permis de déterminer par diffraction des rayons X leur nature minéralogique, nous avons orienté nos recherches sur l'action d'alumines naturelles minéralogiquement bien définies dont la présence dans la diatomite paraît probable.

Nous avons entrepris, par tests péritonéal et trachéal ainsi que par empoussiérage aérien chez le Rat, l'examen des effets de ces alumines, additionnées à du quartz. A cet effet, nous injectons chez cet animal, par voie intrapéritonéale ou trachéale, respectivement 75 ou 30 mg de quartz, de taille inférieure à 3 $\mu$, seul ou mélangé à des quantités variables d'alumine de même taille. Après un délai de trois semaines pour le test péritonéal et de trois mois pour le test trachéal, les animaux sont sacrifiés. Les lésions ou les poumons sont pesés et soumis au dosage de quartz et d'hydroxyproline; la teneur en cet acide aminé permet d'estimer la quantité de collagène formé (5). Une partie des lésions est réservée aux examens histopathologiques habituels.

Un autre groupe de rats est exposé, pendant huit semaines, à un empoussiérage aérien, dans des cages autorégulées décrites par ailleurs (6). Il est partagé en trois groupes d'animaux qui inhalent soit de la silice, soit de l'alumine, soit alternativement, par demi-journée, de la silice et de l'alumine. Tous les rats séjournent ensuite pendant 14 semaines dans une atmosphère normale.

Dans le tableau I se trouvent groupés les résultats obtenus par test péritonéal avec de la boehmite, de l'hydrargillite et du corindon. Avec les effets de l'hydrargillite, sont consignées les expériences destinées à rechercher la quantité minimale d'alumine qui inhibe l'action du quartz.

L'échantillon de boehmite utilisé provient de l'Uruguay. Il est assez pur et ne renferme qu'une faible proportion de mica. Le tableau I apporte la preuve que l'addition de 25 mg de boehmite à 75 mg de quartz supprime à peu près complètement les effets du quartz (6,5 mg de collagène formé contre 33,2 mg pour les témoins) et abaisse considérablement le rapport collagène synthétisé par milligramme de quartz, indice de nocivité de la poussière essayée.

TABLEAU I.

| Poussières injectées (mg). | Poids de collagène par épiploon mg (*). | Poids de quartz par épiploon (mg). | Rapport Collagène Quartz. |
|---|---|---|---|
| Quartz (75) | 33,2 | 20,8 | 1,59 |
| » + boehmite (75-25) | 6,5 | 15,9 | 0,41 |
| Quartz (75) | 33,2 | 20,8 | 1,59 |
| » + hydrargillite (75-25) | 8,1 | 14,9 | 0,54 |
| Quartz (75) | 47,7 | 16,9 | 2,82 |
| » + hydrargillite (75-2) | 7,4 | 18,4 | 0,40 |
| Quartz (75) | 59,3 | 18,75 | 3,16 |
| » + hydrargillite (75-1) | 30,4 | 12,1 | 2,51 |
| Quartz (75) | 61,8 | 20,0 | 3,09 |
| » + hydrargillite (75-0,5) | 38,4 | 16,75 | 2,29 |
| Quartz (75) | 57,1 | 14,85 | 3,84 |
| » + corindon (75-2) | 53,8 | 19,4 | 2,77 |

(*) Le poids de collagène d'un épiploon normal est compris entre 1 et 2 mg.

Avec un mélange en proportions identiques de quartz et d'hydrargillite, les résultats sont tout à fait comparables. Cet hydroxyde d'aluminium à trois molécules d'eau exerce un pouvoir protecteur considérable vis-à-vis du quartz tout comme la boehmite qui ne renferme qu'une molécule d'eau.

Pour rechercher la dose limite à partir de laquelle le pouvoir inhibiteur de l'alumine n'apparaît plus, nous avons essayé des mélanges de quartz et d'hydrargillite, cette dernière à des doses de plus en plus faibles : 2, 1 et 0,5 mg. Le tableau I montre qu'il suffit de 2 mg de cette alumine pour empêcher la fibrose par quartz. Au-dessous de cette dose, l'effet inhibiteur se réduit considérablement.

Enfin, à titre de comparaison, nous avons recherché l'action d'un oxyde anhydre d'aluminium, en mélangeant 2 mg de corindon à 75 mg de quartz. L'examen du tableau I montre que le corindon n'assure qu'une protection sinon nulle, du moins très faible. Ce point particulier de la présence de molécules d'eau liées à l'alumine, comme condition du pouvoir inhibiteur, fera l'objet d'un travail ultérieur.

Ces résultats se trouvent confirmés par ceux fournis par les tests trachéaux et par empoussiérage. Ils sont rassemblés dans le tableau II. En ce qui concerne la boehmite, la protection est excellente après trois mois d'évolution, qu'on ajoute 10 ou 3 mg de boehmite à 30 mg de iquartz; les quantités de collagène formé, respectivement égales à 14,2 et 13 mg s'opposent aux 135,7 mg produits chez les témoins injectés avec du quartz seul. Les rapports collagène sur silice sont également très réduits : 0,77 et 0,78 contre 8,12.

L'examen microscopique des coupes de poumon confirme très nettement les résultats ci-dessus. Contrastant avec les lésions nodulaires fibreuses, étendues et parfois confluentes du quartz, les effets du mélange n'apparaissent que sous la forme de très petits amas de particules inertes, dispersés dans un parenchyme pulmonaire pratiquement sain.

Il en est de même avec l'hydrargillite, administrée à la dose très faible de 0,8 mg pour 30 mg de quartz. L'effet protecteur mesuré, correspond tout à fait à celui de la boehmite; le test trachéal confirme ainsi la quantité remarquablement faible d'alumine nécessaire pour supprimer à peut près complètement les effets fibrosants du quartz ([4]). Ce fait rejoint d'ailleurs nos observations avec la diatomite dans lesquelles nous avions remarqué l'efficacité considérable des impuretés mises en jeu ([3]).

Une dernière série d'essais, rapportés dans le tableau II, concerne l'administration alternative par voie aérienne de la silice et de la poussière protectrice.

TABLEAU II.

| Poussières administrées (mg). | Test employé. | Nombre de rats à la fin de l'expérience. | Poids moyen des poumons frais (g) ([a]). | Poids de collagène formé par poumon (mg) ([b]). | Poids de quartz dosé par poumon (mg). | Collagène formé / Quartz. | Poids de bauxite dosée par poumon (mg). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Quartz (30 mg) | Intra-trachéal 3 mois | 9/20 | 6,61 | 135,7 | 16,7 | 8,12 | - |
| » + boehmite (30-10) | | 17/20 | 2,22 | 14,2 | 18,2 | 0,78 | - |
| » + boehmite (30-3) | | 19/20 | 2,31 | 13,0 | 16,9 | 0,77 | - |
| Quartz (30 mg) | Intra-trachéal 3 mois | 11/20 | 5,34 | 117,0 | 17,85 | 6,55 | - |
| » + hydrargillite (30-0,8) | | 18/20 | 2,06 | 13,2 | 18,65 | 0,71 | - |
| Silice seule | Empoussiérage 8 semaines + 3 mois et demi d'évolution | 24/40 | 6,46 (*) | 126,7 | 20,75 | 6,25 | - |
| » + bauxite | | 30/40 | 3,47 (*) | 32,4 | 20,0 | 1,60 | 5,7 |
| Bauxite seule | | 17/20 | 1,62 | 1,4 | - | - | 2,85 |

(*) Toutes les analyses portant sur ces poumons ont été faites individuellement.

([a]) Le poids moyen du poumon de Rat normal est d'environ 1,15 g. Le poids moyen des poumons frais traités traduit l'importance des lésions provoquées par les poussières.

([b]) Le collagène formé par les poussières s'obtient en soustrayant du collagène total dosé par poumon, le collagène normalement présent dans le poumon chez un rat du même poids, soit par exemple 24 mg pour un rat de 200 g.

La nécessité impérative d'une injection simultanée du quartz et de la poussière inhibitrice s'était imposée dès nos premières expériences. Nous devions donc vérifier que des poussières, pénétrant normalement mais séparément par les voies aériennes, avaient toutes chances de se trouver mélangées, aussi bien dans les macrophages alvéolaires qui les récoltent puis les rassemblent, qu'au niveau des dépôts alvéolaires ou lymphatiques, comme l'ont montré les travaux de Heppleston ([7]).

Pour ces expériences nous avons utilisé une alumine naturelle disponible en grandes quantités : une bauxite boehmitique de Provence. Cette bauxite, assez impure, renferme un peu d'anatase et 10 % de fer estimé sous forme de $Fe_2O_3$, présent en grande partie sous forme d'hématite. Nous nous sommes assurés que sous cette forme, le fer, lorsqu'il est utilisé à doses faibles, ne modifie en rien l'action du quartz. Cet échantillon de bauxite, examiné par test péritonéal se révèle protecteur contre le quartz mais à un degré moindre que la boehmite ou l'hydrargillite précédemment utilisées.

Les dosages d'hydroxyproline et de poussières ont été effectués individuellement sur chacun des poumons des séries d'animaux exposés seulement à la silice ou à la silice et à la bauxite. Les résultats de ces dosages et des examens microscopiques des lésions, concordent pour apporter la preuve d'une action protectrice très nette, quoique incomplète. Le collagène formé en présence de bauxite et de silice atteint en moyenne 32,4 mg contre 126,7 mg chez les témoins et le rapport collagène sur silice, 1,60 contre 6,25 avec le quartz seul.

La proportion d'alumine retrouvée dans les poumons après la fin de l'expérience : 5,7 mg de bauxite pour 20 mg de silice, est nettement supérieure à la dose seuil fixée précédemment qui était de 0,54 mg d'hydrargillite pour 20 mg de quartz.

Les observations histopathologiques montrent que l'addition de bauxite réduit les lésions à de petits nodules, surtout cellulaires, perturbant cependant quelque peu la structure alvéolaire normale. On y trouve un léger réseau de réticuline ou de collagène.

On observe que le produit de la microincinération des coupes, présente une teinte rougeâtre uniforme, due à l'existence d'hématite. Ceci révèle la présence d'un mélange homogène de bauxite et de quartz. Il y a donc là une confirmation supplémentaire de la capacité de déplacement et de mélange de poussières inhalées successivement à des intervalles courts, capacités précédemment signalée [(7), (8)].

Le pouvoir protecteur de l'aluminium ou de certains de ses composés vis-à-vis du quartz est une notion déjà ancienne (9) mais fort discutée, surtout en ce qui concerne l'aluminium métallique. Les recherches de Dworski (10) orientent les investigations dans une voie nouvelle, celle de l'action inhibitrice très intense d'hydroxydes d'aluminium. C'est cette voie que nous avons rejointe à la suite des observations curieuses faites à propos de la diatomite. Elle est dirigée dans le même sens que les travaux de Strecker (11) à propos de l'action, sur le tissu conjonctif, de quartz préalablement traité par des isobutyl d'aluminium.

Nous ne pouvons fournir à ce jour une explication confirmée du mode d'action de ces hydrates. Il est probable que de l'alumine en très faible quantité se fixe à la surface des particules de quartz et en modifie, de façon notable et durable, l'état physicochimique. On rappellera à titre

d'exemple, les observations de King, révélant l'aluminium sur du quartz par l'acide aurine tricarboxylique ([12]) et celles de Stöber et coll. ([13]) étudiant les possibilités de revêtement des particules de quartz par des composés d'aluminium.

Ces phénomènes de surface permettent peut-être d'expliquer, d'une part la faible quantité d'alumine nécessaire pour inhiber le quartz et, d'autre part, qu'au-dessous d'une certaine dose limite, les effets protecteurs se réduisent brusquement.

Les conclusions qui résultent de ces séries d'expériences se résument de la façon suivante :

— par tests péritonéal et trachéal, ainsi que par empoussiérage aérien, pratiqués chez des rats, on peut mettre en évidence un pouvoir inhibiteur parfois considérable de diverses variétés d'hydroxyde d'aluminium sur le pouvoir fibrogène du quartz;

— l'hydroxyde monohydraté d'aluminium ou boehmite, aussi bien que l'hydroxyde trihydraté : l'hydrargillite, sont particulièrement efficaces à des doses faibles. La dose limite pour l'hydrargillite est 0,8 mg pour 30 mg par test trachéal. Au-dessous, le pouvoir inhibiteur fléchit brusquement sans disparaître. Un oxyde anhydre, le corindon, est inefficace;

— par inhalation aérienne alternative de quartz et de bauxite boehmitique de Provence, on démontre la possibilité d'une action efficace par poussières protectrices, action inférieure toutefois à celle exercée par l'administration simultanée du mélange.

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) A. Policard, M. Letort, J. Charbonnier, A. Collet, H. Daniel-Moussard et J. C. Martin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3372.

([2]) A. Policard, M. Letort, J. Charbonnier, A. Collet, H. Daniel-Moussard et J. C. Martin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 978.

([3]) A. Policard, M. Letort, J. Charbonnier, A. Collet, H. Daniel-Moussard et J. C. Martin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2493.

([4]) A. Policard, M. Letort, J. Charbonnier, A. Collet, H. Daniel-Moussard et J. C. Martin, *Recherches expérimentales sur l'action de poussières inhibitrices de la fibrose par quartz* (*C. R. Journées Franç. Pathol. minière*, Paris, octobre 1962, p. 251-257, Ed. Charbonnages de France).

([5]) A. Collet, H. Daniel et J. L. Soule, *Arch. Mal. Prof.*, 18, 1957, p. 655-661.

([6]) J. Charbonnier et L. Le Bouffant, *Rev. Industrie Minérale*, 38, 1956, p. 471.

([7]) A. G. Heppleston, *J. Path. Bact.*, 75, 1958, p. 113-126.

([8]) A. Policard, A. Collet et J. C. Martin, *Sem. des Hôp. Pathol. Biol.*, 11, 1963, p. 43-53.

([9]) J. J. Denny, W. D. Robson et D. A. Irwin, *Canad. Med. Ass. J.*, 37, 1937, p. 1-11.

([10]) M. Dworski, *Arch. Industr. Health*, 12, 1955, p. 229-246.

([11]) F. J. Strecker, *Zur Schutzwirkung von Aluminiumoxydhydraschichten auf Siliziumdioxyd-Oberflächen. In Fortschritte der Staublungenforschung*, Éd. Niederrheinische Druckerei GmbH, Dinslaken, 1963, p. 433-439.

([12]) E. J. King, *The solubility of dusts from South Wales coalmines*, in *Med. Res. Council* Special Report series n° 250, 1945, p. 69-94.

([13]) W. Stöber, M. Liefländer et E. Born, *Topochemische Grenzflächenreaktionen an Oxydoberflächen* (*Silikose-Forsch., S.-Bd, Grundfragen Silikoseforsch.*, 4, 1960, p. 111-119).

CANCÉROLOGIE. — *Induction de tumeurs mammaires et de tumeurs ovariennes chez le Hamster doré traité par l'uréthane.* Note (*) de M. **Marcel-René Rivière**, Mme **Marie-Thérèse Perrier** et M. **Maurice Guérin**, présentée par M. Robert Courrier.

L'uréthane, administré par ingestion ou par application cutanée, induit des tumeurs mammaires et des tumeurs ovariennes chez les Hamsters dorés. Le mécanisme d'apparition des tumeurs de la glande mammaire est envisagé et le comportement biologique des greffes étudié.

Le Hamster, employé de manière intensive en Cancérologie expérimentale depuis quelques années, s'avère de plus en plus comme un animal assez singulier. Un nouvel exemple en est fourni par les tumeurs des glandes mammaires. Les tumeurs mammaires spontanées du Hamster sont exceptionnelles. Ces tumeurs mammaires sont aussi extrêmement difficiles à provoquer. A l'heure actuelle, seul le méthylcholanthrène, corps chimique cancérogène, administré par tubage stomacal, s'est révélé susceptible de faire apparaître avec quelque régularité de tels cancers chez le Hamster (Della Porta, 1961) (1). Par contre, les substances hormonales œstrogéniques, qui induisent couramment des tumeurs rénales, si particulières à cette espèce, sont incapables de conduire à des tumeurs mammaires, comme cela est le cas pour la plupart des autres animaux de laboratoire.

Au cours d'expériences mettant en œuvre un traitement par l'uréthane, utilisé par application cutanée ou par ingestion, nous avons vu se développer un certain nombre de tumeurs mammaires et de tumeurs ovariennes chez des hamsters dorés.

Cette recherche porte sur 40 hamsters femelles âgées d'un mois, appartenant au genre *Mesocricetus auratus*. Vingt de ces animaux sont badigeonnés avec une solution d'uréthane à 50 % dans de l'acétone. Les applications sont pratiquées deux fois par semaine en moyenne, sur la région dorsale préalablement rasée. Les 20 autres animaux ingèrent l'uréthane dans leur eau de boisson, à la concentration de 0,2 %.

Chez 40 hamsters femelles, qui servent comme témoins, aucune tumeur ne s'est déclarée.

Par contre, six tumeurs mammaires ont été observées parmi les hamsters traités; quatre chez les animaux badigeonnés, deux chez les animaux recevant l'uréthane par ingestion.

Ces tumeurs prennent naissance en un point quelconque des chaînes mammaires, 12 à 18 mois après le début du traitement. Elles sont le plus souvent uniques mais parfois au nombre de deux chez un même animal. Ces tumeurs mammaires présentent un volume variable allant de la taille

d'une amande à celle d'une prune. Elles s'accompagnent pour cinq des cas, de métastases pulmonaires multiples.

Du point de vue microscopique, il s'agit d'épithéliomas où le type papillaire prédomine. Il existe cependant, dans une même tumeur, une juxtaposition d'images histologiques diverses, et à côté des dispositions tubuleuses, on trouve des éléments épithéliomateux assemblés en cordons ou disséminés au sein du stroma conjonctif ambiant.

Trois de ces tumeurs mammaires ont été transplantées par greffe avec succès. Ces tumeurs greffées se développent indifféremment chez les hamsters femelles ou mâles normaux. Ce ne sont donc pas des tumeurs dépendantes des hormones. Ces greffes conservent leur architecture primitive ou bien évoluent vers un aspect sarcomatoïde. Elles métastasient volontiers au niveau des poumons et des ganglions.

Simultanément, on trouve, chez tous les hamsters porteurs d'épithéliomas mammaires, des tumeurs de l'ovaire, unilatérales ou bilatérales. Ces formations tumorales correspondent à deux variétés, les folliculomes et les lutéomes.

Parallèlement aux tumeurs mammaires et aux tumeurs ovariennes, des tumeurs mélaniques et des adénomes pulmonaires apparaissent chez les hamsters soumis à l'uréthane. Ces formations tumorales feront l'objet d'une description ultérieure.

Le phénomène d'induction de ces tumeurs mammaires chez le Hamster femelle est assez obscure pour l'instant. Toth, Tomatis et Shubik (1961) ([2]) avaient déjà décrit chez le Hamster trois tumeurs mammaires parmi 30 femelles traitées par l'uréthane en ingestion, mais sans apporter de précision. Chez la Souris, Tannenbaum et Silverstone (1958) ([3]), puis Tannenbaum et Maltoni (1962) ([4]) avaient montré que l'uréthane augmente le taux des carcinomes mammaires et diminue leur temps d'apparition dans des lignées présentant déjà un taux non négligeable de tumeurs spontanées. Chez le Hamster, les travaux de Della Porta ([1]), avec le méthylcholanthrène, permettent de soupçonner une conversion dans l'organisme de cette substance en principes hormonaux, qui provoqueraient des tumeurs mammaires. Nous avions du reste invoqué un tel processus pour la création de tumeurs interstitielles du testicule, après badigeonnage

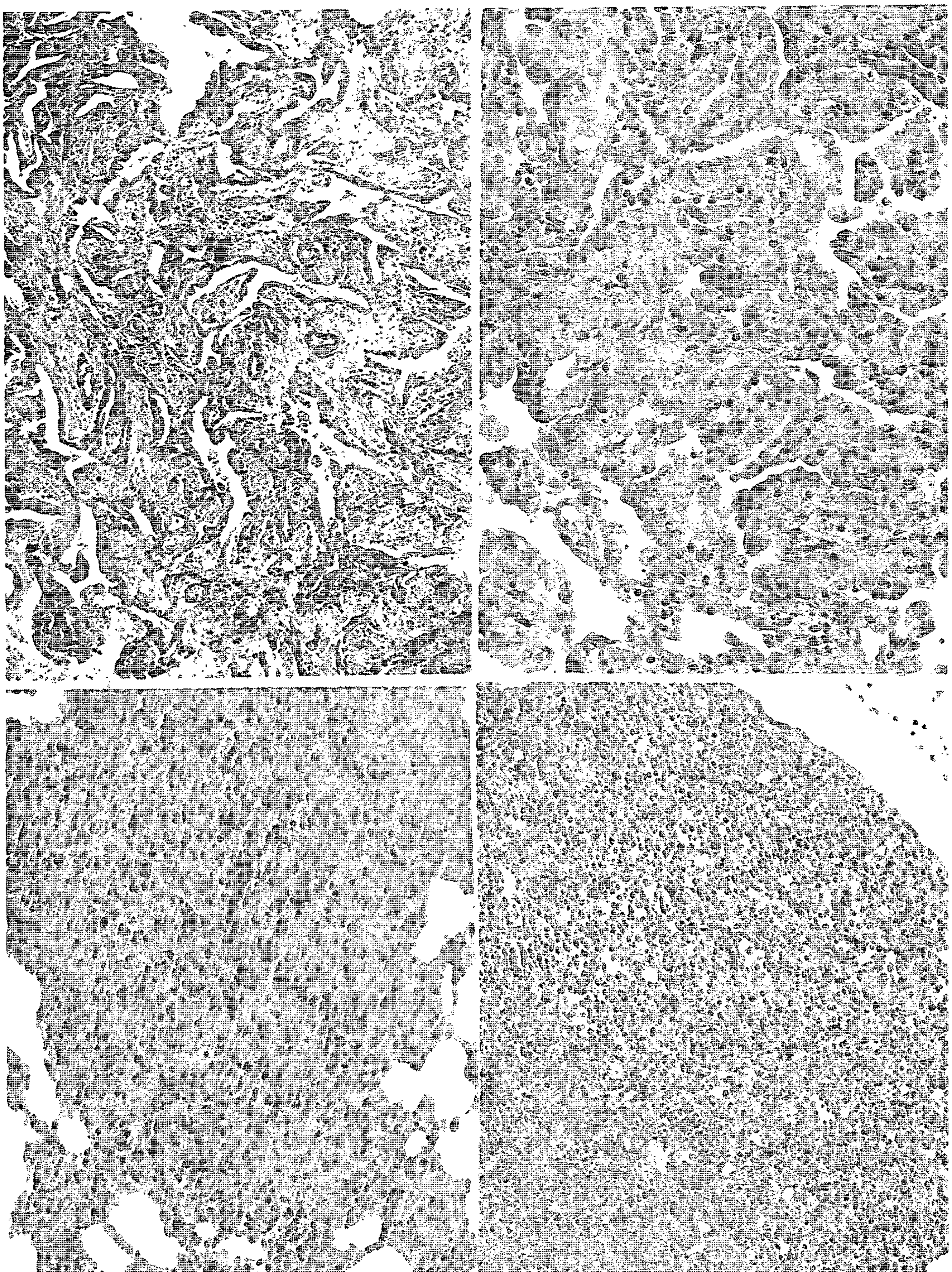
Explication des Figures.

Fig. 1. — Aspect d'une tumeur mammaire chez un hamster soumis à un traitement par l'uréthane en application cutanée. Épithélioma papillaire (G × 65).

Fig. 2. — Épithélioma mammaire chez un hamster soumis à un traitement par l'uréthane en ingestion (G × 190).

Fig. 3. — Métastase d'une tumeur mammaire au niveau du poumon (G × 160).

Fig. 4. — Tumeur ovarienne de type folliculome chez un hamster porteur d'une tumeur mammaire induite par uréthane (G × 90).



1 2

3 4

des souris de souche XLII par ce même hydrocarbure cancérogène (Rivière, Chouroulinkov et Guérin, 1961) (5).

On peut imaginer que l'uréthane agit en déclenchant un mécanisme endocrinien qui aboutit à la cancérisation de la glande mammaire, mais sans apporter de preuves formelles. Cependant, certains indices plaident en faveur de cette interprétation, ne serait-ce que les tumeurs ovariennes, rencontrées de façon constante chez ces animaux. Le rôle joué par l'hypophyse n'a pas encore été évalué.

Des expériences complémentaires sont en cours pour essayer de saisir le déroulement des faits constatés.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) G. Della Porta, *Cancer Res.*, 21, 1961, p. 575.

(2) B. Toth, L. Tomatis et P. Shubik, *Cancer Res.*, 21, 1961, p. 1537.

(3) A. Tannenbaum et H. Silverstone, *Cancer Res.*, 18, 1958, p. 1225.

(4) A. Tannenbaum et C. Maltoni, *Cancer Res.*, 22, 1962, p. 1105.

(5) M. R. Rivière, I. Chouroulinkov et M. Guérin, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2260.

(*Laboratoire de Médecine expérimentale, Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer à Villejuif, Seine.*)

MÉDECINE. — *Étude du métabolisme du calcium chez l'Homme à l'aide de calcium 45. L'hyperparathyroïdie et l'hypoparathyroïdie.* Note (*) de MM. **Gérard Milhaud** et **Jacques Bourichon**, présentée par M. Jean Roche.

L'étude du métabolisme du calcium chez l'Homme dans les affections de la parathyroïde avant et après traitement met en évidence les actions de la parathormone sur l'os, l'intestin et le rein. Ces actions sont discutées.

Nous nous sommes proposé de mesurer chez l'Homme les principaux paramètres de métabolisme du calcium dans les affections de la glande parathyroïde avec la double intention de préciser le mode d'action de celle-ci sur l'ensemble des processus du métabolisme calcique et de mettre au point une méthode permettant de fonder un diagnostic qui est souvent délicat à porter lorsque l'affection se présente sous une forme incomplète.

*Techniques.* — La méthode d'analyse a été exposée ailleurs [1]. Le diagnostic d'hyperparathyroïdie a été porté en se fondant sur l'hypercalcémie, l'hypophosphatémie, l'hypercalciurie et la présence éventuelle de lésions osseuses caractéristiques. Le diagnostic d'hypoparathyroïdie a été porté en se fondant sur l'hypocalcémie, l'hyperphosphatémie, l'hypocalciurie, des signes d'hyperexcitabilité neuromusculaire, parfois l'existence d'une thyroïdectomie dans les antécédents. Les malades proviennent des services des Docteurs H. P. Klotz, A. Lichtwitz, J. A. Lièvre, R. Martin, B. Sureau et J. Thomas.

*Résultats et discussion.* — Le tableau I rapporte les résultats relatifs à dix hyperparathyroïdiens avant traitement, à cinq hyperparathyroïdiens après intervention chirurgicale, à neuf hypoparathyroïdiens non traités et à sept hypoparathyroïdiens traités à la vitamine $D_2$ ou au dihydrotachystérol ou à la parathormone et à cinq normaux.

Il ressort de ce tableau que :

1° l'*hyperparathyroïdie* est essentiellement caractérisée par la triade hyperactivité du métabolisme de l'os, hyperabsorption du calcium par l'intestin [2], hypercalciurie qui accompagne l'hypercalcémie et l'hypophosphatémie. Le patient atteint d'hyperparathyroïdisme compliqué d'insuffisance rénale (cas n° 249) avait, avant l'intervention chirurgicale, l'hypercalcémie la plus forte, le fonds commun le plus élevé et une hypocalciurie importante. C'est le seul des dix hyperparathyroïdiens étudiés qui avait un taux d'absorption du calcium normal.

Après l'intervention chirurgicale, la calcémie baisse, le métabolisme osseux demeure élevé bien que le catabolisme osseux baisse davantage que l'anabolisme, la calciurie baisse;

TABLEAU I.

| Sexe. | N° d'observation. | Age (année). | Poids (kg). | (Ca). | P. | $V_{o+}$. | $V_{o-}$. | $V_u$. | $V_f$. | $V_i$. | $V_a$. | α (%). | Δ. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Hyperparathyroïdiens.* | | | | | | | | | | | | | |
| M... | 48 | 16 | 45 | 152 | 12 880 | 6 359 | 6 297 | 366 | 55 | 583 | 483 | 82,8 | + 62 |
| F... | 249 | 22 | 45 | 172 | 17 690 | 4 857 | 4 732 | 55 | 208 | 1000 | 388 | 38,8 | +125 |
| F... | 275 | 54 | 58 | 129 | 10 840 | 2 845 | 2 557 | 465 | 66 | 925 | 819 | 88,5 | +288 |
| F... | 49 | 55 | 66 | 125 | 9 350 | 2 661 | 2 614 | 427 | 94 | 723 | 568 | 78,5 | + 47 |
| M... | 224 | 57 | 60 | 125 | 13 700 | 2 494 | 2 474 | 134 | 522 | 885 | 676 | 76,4 | + 20 |
| F... | 306 | 59 | 45 | 129 | 8 947 | 2 313 | 2 134 | 540 | 44 | 856 | 763 | 89,1 | +179 |
| M... | 247 | 48 | 76 | 144 | 5 570 | 1 943 | 2 102 | 680 | 276 | 1016 | 797 | 78,4 | −159 |
| M... | 237 | 66 | 67 | 120 | 7 070 | 1 688 | 1 380 | 312 | 55 | 1005 | 675 | 67,1 | +308 |
| M... | 137 | 50 | 69 | 112 | 9 370 | 1 498 | 1 234 | 440 | 73 | 1074 | 777 | 72,3 | +264 |
| M... | 245 | 39 | 69 | 116 | 6 630 | 1 180 | 1 030 | 645 | 49 | 1065 | 844 | 79,2 | +150 |
| *Hyperparathyroïdiens* après l'opération. | | | | | | | | | | | | | |
| M... | 48 | 16 | 45 | 91 | 8 900 | 4 146 | 3 346 | 10 | 94 | 1065 | 904 | 84,9 | +800 |
| F... | 249 | 22 | 45 | 110 | 8 020 | 2 452 | 1 770 | 28 | 16 | 1081 | 726 | 67,1 | +682 |
| F... | 275 | 54 | 58 | 103 | 9 260 | 2 370 | 1 705 | 176 | 84 | 1153 | 925 | 80,2 | +665 |
| M... | 137 | 50 | 69 | 112 | 8 060 | 1 806 | 1 412 | 140 | 96 | 1130 | 630 | 55,7 | +394 |
| M... | 247 | 48 | 76 | 108 | 5 680 | 675 | 615 | 268 | 162 | 920 | 490 | 53,2 | + 60 |
| *Hypoparathyroïdiens.* | | | | | | | | | | | | | |
| F... | 39 | 70 | 57 | 70 | 3 640 | 339 | 337 | 49 | 126 | 793 | 177 | 22,3 | + 2 |
| F... | 41 | 42 | 81 | 84 | 4 010 | 347 | 326 | 188 | 170 | 977 | 379 | 38,8 | + 21 |
| F... | 40 | 65 | 60 | 66 | 3 120 | 412 | 367 | 5 | 130 | 790 | 180 | 22,8 | + 45 |
| M... | 42 | 46 | 49 | 88 | 1 800 | 450 | 405 | 11 | 139 | 890 | 195 | 21,9 | + 45 |
| F... | 45 | 40 | 55 | 66 | 3 080 | 470 | 474 | 91 | 130 | 772 | 217 | 28,1 | − 4 |
| F... | 307 | 55 | 66 | 80 | 3 140 | 606 | 705 | 30 | 116 | 1131 | 47 | 4,1 | − 99 |
| M... | 43 | 59 | 64 | 56 | 3 150 | 610 | 620 | 30 | 160 | 790 | 180 | 22,8 | − 10 |
| F... | 196 | 35 | 66 | 88 | 3 420 | 689 | 866 | 36 | 141 | 714 | 0 | 0 | −177 |
| F... | 46 | 73 | 56 | 89 | 3 490 | 750 | 1 027 | 125 | 152 | 894 | 0 | 0 | −277 |
| *Hypoparathyroïdiens* sous traitement par la vitamine $D_2$ (cas n$^{os}$ 39, 42 et 46), le dihydrotachystérol (cas n$^{os}$ 41, 45 et 43) ou la parathormone (cas n° 40). | | | | | | | | | | | | | |
| F... | 39 | 70 | 57 | 105 | 5 750 | 509 | 514 | 253 | 83 | 876 | 331 | 37,8 | − 5 |
| F... | 41 | 42 | 81 | 106 | 5 160 | 695 | 495 | 445 | 48 | 938 | 693 | 73,9 | +200 |
| F... | 40 | 65 | 60 | 85 | 3 620 | 612 | 303 | 140 | 80 | 831 | 399 | 48,0 | +309 |
| M... | 42 | 46 | 49 | 98 | 3 380 | 488 | 244 | 205 | 87 | 896 | 536 | 59,8 | +244 |
| F... | 45 | 40 | 55 | 93 | 4 200 | 740 | 530 | 532 | 68 | 916 | 810 | 88,4 | +210 |
| M... | 43 | 59 | 64 | 86 | 3 300 | 375 | 366 | 402 | 105 | 959 | 516 | 53,8 | + 9 |
| F... | 46 | 73 | 56 | 90 | 3 630 | 745 | 731 | 263 | 92 | 954 | 369 | 38,7 | + 14 |
| *Sujets normaux.* | | | | | | | | | | | | | |
| M... | 94 | 21 | 71 | 100 | 6 650 | 890 | 870 | 190 | 110 | 960 | 320 | 33,3 | + 20 |
| M... | 104 | 22 | 64 | 100 | 6 530 | 790 | 830 | 190 | 100 | 930 | 250 | 26,9 | − 40 |
| M... | 174 | 52 | 83 | 108 | 5 950 | 581 | 549 | 166 | 138 | 1083 | 336 | 31,0 | + 32 |
| F... | 83 | 62 | 66 | 99 | 5 538 | 780 | 790 | 66 | 79 | 850 | 135 | 15,9 | − 10 |

(Ca), calcémie (mg/l); P, fonds commun calcique (mg); $V_o$+, anabolisme osseux (mg/jour); $V_o$−, catabolisme osseux (mg/jour); $V_u$, calciurie (mg/jour); $V_f$, calcium endogène fécal (mg/jour); $V_i$, calcium ingéré (mg/jour); $V_a$, calcium absorbé par l'intestin (mg/jour); α, taux d'absorption (%); Δ, bilan (mg/jour).

2° l'*hypoparathyroïdie* est essentiellement caractérisée par une diminution de la valeur des paramètres du métabolisme du calcium, qui se situe à niveau inférieur à celui du sujet normal ou de l'hyperparathyroïdien opéré. L'hypoparathyroïdie était, soit primitive et n'intéressait pas la glande thyroïde (cas nos 42, 43, 196 et 307), soit secondaire à une thyroïdectomie qui réalisait une thyroparathyroïdectomie (cas nos 39, 40, 41, 45 et 46). Dans les deux groupes les résultats sont homogènes, sauf peut-être en ce qui concerne la calciurie. Nous avons observé chez le Rat une action antagoniste des deux hormones sur la calciurie : augmentation par la parathormone, diminution par la thyroxine (3). La calciurie est ici la plus basse chez l'hypoparathyroïdien qui a conservé sa glande thyroïde.

Chez l'hypoparathyroïdien, la vitamine $D_2$ et le dihydrotachystérol ont, sur les paramètres du métabolisme du calcium, une action qui est semblable à celle de la parathormone. En ce qui concerne le métabolisme osseux, ces résultats confirment et précisent certaines des constatations faites précédemment [(4) à (9)].

Les résultats obtenus sont cohérents entre eux, sauf en ce qui concerne la forte positivité du bilan chez l'hyperparathyroïdien opéré.

La glande parathyroïde augmente la calcémie, le fonds commun calcique, l'anabolisme et le catabolisme osseux, la calciurie, l'absorption, le bilan calcique. Son action est comparable à celle de la parathormone de bœuf chez le Rat thyroparathyroïdectomisé supplémenté ou non en thyroxine, où cependant l'action sur l'absorption est moins forte que chez l'Homme et où l'action sur le bilan est absente (3), ce qui tient peut-être à la croissance du Rat. Les faits observés chez l'Homme peuvent donc être attribués à la parathormone, dont le rôle est semblable dans deux espèces différentes. Les résultats ne peuvent s'expliquer par une action spécifique de la parathormone sur le catabolisme osseux; ils démontrent l'existence d'actions sur le système osseux, l'intestin et le rein. Ils s'accordent avec la conception que la parathormone est responsable du niveau auquel est réglé le fonctionnement des systèmes osseux, digestifs, rénal plutôt que de la régulation de l'équilibre (3).

Le diagnostic d'hypoparathyroïdie ou d'hyperparathyroïdie repose sur l'intensité de la réponse de différents récepteurs. Ceux-ci répondent ou non aux variations du stimulus provenant de l'hormone selon qu'ils sont intacts ou non. Dans l'hypoparathyroïdie, on observera donc toujours une diminution des réponses; en revanche, dans l'hyperparathyroïdie, l'augmentation des réponses nécessite l'intégrité des récepteurs, ce qui peut rendre difficile le diagnostic dans certains cas (atteinte rénale grave, ostéoporose). En se fondant sur ces considérations nous avons fait opérer cinq malades et, dans tous les cas, les paramètres du métabolisme du calcium ont été affectés.

En ce qui concerne le diagnostic différentiel, l'hyperactivité du métabolisme de l'os et l'hypercalciurie s'observent dans la maladie de Paget,

où l'hyperabsorption fait défaut; dans la sarcoïdose, l'hypercalcémie et l'hypercalciurie s'accompagnent d'hypoabsorption et d'hypoactivité osseuse.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) G. MILHAUD et J.-P. AUBERT, *Revue de Médecine*, 3, 1962, p. 697.
(2) G. MILHAUD, J.-P. AUBERT et J. BOURICHON, *Pathol. et Biol.*, 9, 1961, p. 1761.
(3) J.-P. AUBERT, A. G. CHÉRIAN, M. S. MOUKHTAR et G. MILHAUD, *Biochemical Pharmacology*, 13, 1964, p. 31.
(4) S. M. KRANE, G. L. BROWNELL, J. B. STANBURY et H. CORRIGAN, *J. Clinical Investigation*, 35, 1956, p. 874.
(5) R. P. HEANEY et J. D. WHEDON, *J. Clinical Endocrinology and Metabolism*, 18, 1958, p. 1246.
(6) G. MILHAUD, J.-P. AUBERT, J. BOURICHON et H. P. KLOTZ, *Ann. Endocrinologie*, 20, 1959, p. 288.
(7) G. C. H. BAUER, A. CARLSSON et B. LINDQUIST, *in* C. L. COMAR et F. BRONNER, *Mineral Metabolism*, Ed. Academic Press, I$^b$, 1961, p. 609.
(8) F. W. LAFFERTY et O. H. PEARSON, *J. Clinical Endocrinology*, 23, 1963, p. 891.
(9) J. F. DYMLING, *Acta Medica Scandinavica*, suppl. 408, 1964.

(10) Ce travail a bénéficié de l'assistance technique de M[me] M.-M. Paschal.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur,*
28, *rue du Docteur-Roux, Paris,* 15e.)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU MERCREDI 1er AVRIL 1964.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL

---

### CORRESPONDANCE.

M. **JEAN VERNE** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres libres, par la mort de M. *Louis Hackspill*.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des longitudes, par la mort de M. *Gustave Ribaud*.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

L'Académie est informée de l'institution à Grenade d'une **ASSOCIATION DES PARASITOLOGISTES ESPAGNOLS**.

### OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance.

1° *Étude de la laque donnée par le thorium avec le sel trisodique de l'acide p-sulfophénylazochromotropique* (SPADNS). *Comportement en milieu salin et comparaison avec le milieu chlorhydrique*, par Mlle SOLANGE FLEURY. [Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* (1).]

2° Institut National pour l'étude agronomique du Congo Belge : *Flore du Congo Belge et du Ruanda-Urundi. Spermatophytes. Tableau analytique des familles*, par WALTER ROBYNS.

3° Académie royale des Sciences d'Outre-Mer : *La Flore* et *Aspects écologiques de la conservation de la nature en zone intertropicale*, par WALTER ROBYNS.

4° Archives internationales de physiologie et de biochimie : *Constituants osmotiquement actifs des muscles adducteurs de* Mytilus edulis *adaptée à l'eau de mer ou à l'eau saumâtre*, par S. BRICTEUX-GRÉGOIRE, CH. DUCHATEAU-BOSSON, CH. JEUNIAUX et MARCEL FLORKIN.

5° Institut National de la Recherche agronomique : *L'eau et la production végétale*.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

(1) t. 257, séance du 23 septembre 1963, p. 1934.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1964.

*Wechselwirkung der Farbe*, von JOSEF ALBERS. Sonderdruck aus *Ulm* Nr. 8-9, Zeitschrift der Hochschule für Gestaltung; 1 fasc. 29,5 cm.

*Un médecin biologiste à la campagne*, par LÉON BINET, in *Biologie médicale*, 1964, vol. LIII, n° 1. Paris, à l'Observatoire; 1 fasc. 24,5 cm.

Évolution des sciences. 31. *Cellules vivantes et populations cellulaires. Dynamique et structure moléculaire*, par ALBERT POLICARD. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 22,5 cm.

Université de Paris. Palais de la Découverte. Série A 293. *Les équilibres linguistiques*, par RENÉ MOREAU. Série A 298. *Du pétrole aux protéines*, par Mme CLAUDE DE MAYO. Série A 299. *Automatisme et organisation scientifique*, par MAX NAMY. Série D 93. *Les trois premières machines à calculer Schickard* (1623), *Pascal* (1642), *Leibniz* (1673), par JEAN-PAUL FLAD. Paris, 1963; 4 fasc. 18 cm.

Préfecture de Police. Laboratoire municipal. *Études de pollution atmosphérique dans le département de la Seine en 1962. Opérations :* 1° « *Oxyde de carbone* »; 2° « *Boucle de la Seine* »; 3° « *Zones sans fumée* ». Paris, 1963; 1 fasc. 27 cm.

*Pol Bouin, in memoriam*, von JEAN COMSA. Sonderdruck, *Annales universitatis saraviensis medizin*, vol. IX-3, 1961-1962; 1 extrait 26 cm.

*Biographical memoirs National Academy of Sciences*, vol. XXXVII. New York and London, Columbia university Press, 1964; 1 vol. 23,5 cm.

*Biochemical evolution*, by MARCEL FLORKIN. Reprinted from *I. C. S. U. Review*, vol. 5, 1963; 1 extrait 24 cm.

*Effectors and mechanisms of the intracellular Isoosmotic regulation in Euryhaline invertebrates*, by MARCEL FLORKIN. Reprinted from *Proceedings of the Biochemical Society*, vol. 89, n° 3, 1963; 1 page 26 cm.

*Cationic pattern of hemolymph in adult hymenoptera*, by MARCEL FLORKIN and CHARLES JEUNIAUX. Extrait de *Life Sciences*, n° 12, 1963; 4 pages 27 cm.

*Distribution of chitin in animals*, by CHARLES JEUNIAUX, in *Proceedings of the XVIth international Congress of Zoology*, Washington, 20-27 August 1963; 1 page 21,5 cm.

*Inactivation de la chitinase par l'oxygène*, par G. DANDRIFOSSE et E. SCHOFFENIELS, in *Archives internationales de Physiologie et Biochimie*, vol. LXXI, fasc. 5, 1963; 1 extrait 24 cm.

*Biospéologie. La biologie des animaux cavernicoles*, par ALBERT VANDEL, in *Collection de Géobiologie, Écologie, Aménagement*. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Albert Vandel).

Centenaire des études de Pasteur sur le vin. *Symposium international d'Œnologie*, Bordeaux, 10-15 juin 1963. *Procédés nouveaux de conservation des vins. Théorie, pratique, réglementation*, in *Annales de Technologie agricole*, vol. 12, n° 1 hors série, 1963. Talence, Station agronomique et œnologique de Bordeaux; 1 vol. 24 cm.

*Premier colloque international sur la culture de tissus des Invertébrés*, Montpellier, 22-24 octobre 1962, in *Annales des Épiphyties*, vol. 14, n° 3 hors série, 1963. Paris, Institut national de la Recherche agronomique; 1 vol. 24 cm.

*The Annals of Zoology*. Vol. IV, n° 3 : *The nervous system of* Achatina fulic *Bowdich*, by KRISHNA CHANDRA GHOSE; n° 4 : *A revised key for the* Delhi genus Hyalomma *Koch*, (*Acarina : Ixodidæ*), by S. K. NAGAR; n° 5 : *Notes on three rare fishes from Madras* by A. G. K. MENON and K. V. RAMA RAO. Agra, India, The Academy of Zoology, 1963; 3 fasc. 24 cm.

*Geophysical papers dedicated to Professor Kenzo Sassa*. Kyoto, Japan, Publication Office for Geophysical Papers, 1963; 1 vol. 26 cm.

The Academy of Sciences of the Lithuanian S. S. R. Botanical Institute. *Proceedings of the first scientific conference on the research of plant resources and their enrichment in the Baltic Republics and Byelorussia.* Vilnius, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Dauerkulturweiden Litauens ihre düngung und Nutzung,* von K. Eringis. Vilnius, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. The Institute of Chemistry and Chemical technology. *Theory and practice of bright electroplating.* Transactions of the All-Union conference on the theory and practice of bright electroplating held in Vilnius, on December 18-20, 1962. Vilnius, 1963; 1 vol. 22,5 cm.

*Géologie des argiles. Altérations, Sédimentologie, Géochimie,* par Georges Millot. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Centre National de la Recherche Scientifique. *Rapport national de conjoncture,* 1963-1964. Tome I : *Mathématiques, Astronomie et Sciences de la Terre. Physique.* Tome II : *Chimie, Sciences biologiques.* Tome III : *Sciences humaines.* Paris, 1964; 3 vol. 27 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Étude d'une méthode de détection du carbone* 14 *naturel utilisant un scintillateur liquide. Variations récentes de l'activité naturelle dues au carbone* 14 *artificiel,* par Concèle Léger. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2328. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Étude des alliages uranium-plutonium aux concentrations comprises entre* 0 *et* 20 % *de plutonium,* par Hanoch Paruz. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2321. Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, 1963; 1 fasc. 27 cm.

*Action du chlorure de p-toluènesulfonyle sur la fonction hydroxyle, indice de tosylation pyridinée,* par Pierre Mesnard, Bazou Gibirila et Michel Bertucat. Extrait de *Chimie analytique,* vol. 45, n° 10, 1963; 1 tirage à part 27 cm.

*Nouvelle méthode de dosage colorimétrique de l'acide quinique et de ses esters naturels,* par Pierre Mesnard et Guy Devaux. Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France,* n° 8, 1964, p. 43; 1 tirage à part 27 cm.

*A propos de la composition des cônes femelles de plusieurs espèces d'*Araucaria, par Michel Fabre-Duchartre. Extrait des *Annales de l'A. R. E. S.,* t. 2, fasc. 1, 1963; 1 extrait 27 cm.

*Sur le degré d'efficacité des constructions théoriques en mécanique macroscopique,* par Georges Bouligand; 1 tirage à part 24 cm.

XXIVe semaine de synthèse. *L'expérience dans les sciences théoriques,* par Georges Bouligand; 1 fasc. 23,5 cm.

*Le livre de l'amateur de vins,* par Norbert Got. Perpignan, chez l'Auteur, 1963; 1 vol. 24 cm.

Les Journées scientifiques du Centre de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. XII. *L'emploi des radioisotopes en sciences nutritionnelles et des rayonnements ionisants en technologie alimentaire,* Strasbourg, 1-6 octobre 1962. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1963; 1 vol. 23,5 cm.

*Colloque international sur la rétention et la migration des ions radioactifs dans les sols.* Paris, Presses universitaires de France et Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1963; 1 vol. 27,5 cm.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale du Kasatskan. Institut de Géologie. *Lois de répartition des gisements de pétrole et de gaz dans la région Volga-Oural.* Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. Section sibérienne. Filiale de Iakoutie. *Recherches géochimiques sur les eaux et gaz naturels de la Iakoutie septentrionale,* par Alekseï I. Kosolapov. Moscou, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Les oiseaux de la Iakoutie,* par Konsmanmin A. Vorob'ev. Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. Filiale de l'Extrême-Orient dirigée par V. L. Komarov. *Questions historiques sur l'Extrême-Orient soviétique;* Livre 1 : *Vladivostok,* 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Sauvegarde de la nature dans l'Extrême-Orient.* Tome I : Vladivostok, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Questions géographiques sur l'Extrême-Orient.* Tome V : Khabarovsk, 1963; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de la République de Géorgie. *Dynamique du rendement des pâturages de haute montagne en Géorgie*, par CH. G. NAKHOUTSRICHVILI. Tiflis, 1963; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de la R. S. S. de Lithuanie. Institut d'Économie. *La situation économique de la Lithuanie à la veille de la première guerre mondiale*, par M. MEŠKAUSKIENÉ. Vilnius, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Estimation économique de la Terre. Applications*, par V. MALIŠAUSKAS et J. VALTLEKUNAS. Vilnius, 1963; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. Institut de l'Architecture. *L'éclairage et l'ensoleillement des maisons d'habitation*, par V. V. RAGINIS. Vilnius, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Noyau de ferrite avec des spires hystérésis rectangulaires et leurs applications*, par ARNOL'D K. ROMANOV. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Les Foraminifères et la stratigraphie du Carbonifère moyen et supérieur dans la partie orientale de la crête de l'Alaï*, par O. I. BOGOUTCH. Moscou, 1963; 1 vol. 25,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de Géologie. *Stratigraphie et lithologie des gisements de houille du bassin de Tchihatchev*, par ALEKSANDR I. ELISEEV. Moscou, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Analyses chimiques des minerais de Wolfram*. Novosibirsk, Institut chimico-métallurgique, 1963; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Id. *Les forêts du Kamtchatka et leurs significations en économie forestière*. Moscou, Laboratoire « Lesovedenija », 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Les eaux minérales de la Sibérie orientale*. Moscou, Institut Zemnoi kory, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Les couches de Kimberlit de Iakoutie*, par V. V. KOVAL'SKIĬ. Moscou, Institut de Géologie, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Essais de recherches complexes sur la résistance des couches de minerais à la destruction par suite de l'extraction*, par LAZAR' I. BARON, MARK D. FOUGZAN et ÉDOUARD I. MARKEUZON. Moscou, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Reliefs et structures géologiques du dépôt sédimentaire de la presqu'île de Kola*. Moscou, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE. — *Sur une liaison triadique permutable, se particularisant en les huit liaisons de deux objets.* Note (*) de MM. **Marcel Boll** et **Jacques Reinhart**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le problème de la liaison unique de deux objets (qui peuvent être des collections) a été successivement abordé par H. M. Sheffer (1913) et par L. Wittgenstein (1922). En réalité, du fait qu'ils ne s'occupaient que de « propositions », et non (plus généralement) d'objets, ils introduisaient subrepticement un troisième objet, qui les inclut et pris comme référentiel. Alors que les deux premiers objets jouent le même rôle (leurs sigles étant interchangeables), le troisième était, par cela même, soumis à des conditions restrictives. Il apparaît préférable d'attribuer *le même* rôle à chacun des trois, et l'on est ainsi amené à une généralisation, respectivement, de la « barre » de Sheffer et du « lemnisque » de Wittgenstein.

Considérons d'abord la première, et rappelons que trois objets, de sigles $I$, $J$, $K$, sont (didactiquement) concrétisables par trois cercles eulériens, découpant SEPT régions, qu'il est avantageux de classer (ainsi qu'il est devenu classique chez les électriciens) suivant la notation binaire (de 001 à 111), transcrite en numérotage décimal :

$$I:\ \mathbf{1\text{-}3\text{-}5\text{-}7};\qquad J:\ \mathbf{2\text{-}3\text{-}6\text{-}7};\qquad K:\ \mathbf{4\text{-}5\text{-}6\text{-}7}.$$

On passera au cas de *deux* objets, en confondant, par exemple, $K$ avec $J$, ce qui ne laisse subsister que **1-6-7**, où l'on a

$$I:\ \mathbf{1\text{-}7};\qquad J:\ \mathbf{6\text{-}7}.$$

et au cas d'*un seul* objet, en confondant, *de plus*, $J$ avec $I$ (ce qui ne conserve que **7**).

Nous introduisons alors une liaison *indéfinissable*, que nous proposons de tracer comme le sigle de la connexion en étoile des courants électriques triphasés (trois droites égales, concourantes, à 120 degrés) et de dénommer *star* (liaison triadique permutable). Star de $I$, $J$, $K$ ne comporte plus que SIX régions, les six premières.

Les réductions ci-dessus deviennent :

1° (par confusion de $K$ avec $J$), star de $I$, $J$, $J$, où :

$$I:\ \mathbf{1};\qquad J:\ \mathbf{6};$$

cette liaison (que nous énonçons « soit $I$ soit $J$ » ou plus commodément « $I$ sauf $J$ », en sous-entendant « $J$ sauf $I$ »), dont l'importance a été communément minimisée, est dite habituellement « disjonction complète », puis

« différence symétrique », tous vocables auxquels nous préférons (1948) celui de *prolongation*. Si, au lieu de confondre $K$ avec $J$, on confond $K$ avec oscan (*cf.* tableau), la prolongation de $I$ et de $J$ correspond aux régions **1-2**.

2° (par confusion *simultanée* de $K$ et de $J$ avec $I$), star de $I$, $I$, $I$, qui est un invariant, l'objet vide ou *oscan* (noté couramment par un O scandinave). De la sorte, en faisant intervenir la liaison star, l'objet vide est axiomatiquement *défini*.

Ceci acquis, il est plus pratique au point de vue des numéros (pour retrouver la représentation eulérienne de deux objets, laquelle distingue trois régions) d'assimiler $K$ à oscan, ce qui fait disparaître les zones **4-5-6-7** et laisse seulement

$I$ : **1-3**; $J$ : **2-3**.

On peut, par suite, dresser facilement le tableau, qui précise les *définitions* des liaisons usuelles.

| 1er objet. | 2e objet. | 3e objet. | Énonciations. | Significations. | Régions. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I$ | $I$ | $J$ | soit $I$ soit $J$ | Prolongation | 1 | 2 | - |
| $I$ | $I$ | $I$ | nul de $I$ | Oscan | | Néant | |
| $I$ | $J$ | Oscan | $I$ ou $J$ | Réunion | 1 | 2 | 3 |
| $I$ | $I$ | $I$ ou $J$ | $I$ ôté de $J$ | Détachement indirect | - | 2 | - |
| $J$ | $J$ | $I$ ou $J$ | $I$ sans $J$ | » direct | 1 | - | - |
| $I$ sauf $J$ | $J$ sauf $I$ | $I$ ou $J$ | $I$ et $J$ | Intersection | - | - | 3 |
| $I$ | $I$ | Oscan | idem de $I$ | $I$(lui-même) | 1 | - | 3 |
| $J$ | $J$ | Oscan | idem de $J$ | $J$(lui-même) | - | 2 | 3 |

La liaison triadique star redonne donc, comme cas particuliers, le contenu des mots :

SAUF, RIEN, OU, SANS, ET, IDEM,

auquel correspond également l'un des différents montages du circuit électrique de commande et de contrôle à deux relais.

Nous avons signalé plus haut le caractère permutable de star. Il est intéressant de remarquer, dans le tableau, que les substitutions, conduisant aux définitions, confèrent un rôle symétrique aux objets réunis ou intersectés, ce qui assure formellement, de façon automatique, la symétrie de la réunion et de l'intersection. La prolongation, par contre, bien qu'effectivement symétrique pour des objets, ne l'est pas ici formellement de par sa définition même : il faut un axiome *ad hoc* (particularité, sur laquelle il y aurait lieu de revenir).

La généralisation analogue du lemnisque de Wittgenstein, laquelle est figurée par les régions **1-2-4**, permettrait également de définir toutes les liaisons dyadiques. Malheureusement, il est impossible (au contraire de star) de parvenir à une permutabilité des objets entrant dans les formules, qui définissent la réunion et l'intersection.

Pour rendre familière la signification de cette liaison *unique*, signalons que star est également :

$$(I \text{ ou } J \text{ ou } K) \quad \text{SANS} \quad (I \text{ et } J \text{ et } K);$$
$$(I \text{ sauf } J) \quad \text{ou} \quad (J \text{ sauf } K) \quad \text{ou} \quad (K \text{ sauf } I),$$

le second ou étant, d'ailleurs, superfétatoire.

La première, surtout, de ces deux expressions de star justifie intuitivement notre tableau, qui prend tout son sens dans les calculs logiques (où le nombre des objets considérés peut arbitrairement dépasser *trois*, grâce à des substitutions adéquates).

La liaison star entraîne certes un choix entre la « barre » et le « lemnisque », qui, dans les perspectives de leurs auteurs, étaient équivalents. Mais ce ne serait là qu'un perfectionnement de détail, si cette liaison ne conduisait pas aux définitions, non soupçonnées, d'autres concepts et à l'économie d'autant d'indéfinissables, tenus encore pour indépendants dans les diverses axiomatiques de la logique et de la mathématique.

(*) Séance du 23 mars 1964.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Deux généralisations de la notion de récursivité relative.* Note (*) de M. **Daniel Lacombe**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

$P$ et $Q$ étant respectivement un $m$-uplet et un $n$-uplet de relations sur un même ensemble quelconque, on définit pour $P$ les trois propriétés suivantes : être *∃-récursif en Q*, être *∀-récursif en Q*, être *récursivement booléen en Q*. On énonce divers résultats, parmi lesquels l'équivalence dans le cas dénombrable entre les deuxième et troisième propriétés, l'équivalence entre la troisième propriété et une notion due à R. Fraïssé, ainsi qu'un théorème qui « trivialise » la première propriété.

1. Nous utilisons la terminologie et les notations définies dans une Note précédente ([1]).

Pour abréger, nous appelons *relation* (à $p$ arguments) *sur E* tout sous-ensemble de $E^p$.

2. Soit $E$ un ensemble dénombrable, et soient $P_1, \ldots, P_m, Q_1, \ldots, Q_n$ des relations (à nombres quelconques d'arguments) sur $E$. Nous dirons que $(P_1, \ldots, P_m)$ est *∃-récursif en* $(Q_1, \ldots, Q_n)$ s'il existe une numérotation $\theta$ de $E$ telle que chaque relation $\theta^{-1}(P_i)$ soit récursive (au sens de Turing) en $(\theta^{-1}(Q_1), \ldots, \theta^{-1}(Q_n))$.

Pour $n = 0$, on retrouve la ∃-récursivité simple déjà définie.

Le lemme du paragraphe 4 montrera que, dans la définition ci-dessus, on pourrait, sans que rien soit changé au résultat, remplacer la réductibilité de Turing par la « many-one reducibility » (ou même, sous certaines réserves, par la « one-one reducibility »).

3. Soit encore $E$ un ensemble dénombrable, et soient $P, Q_1, \ldots, Q_n$ des relations sur $E$. Nous dirons que $P$ est *∀-récursive en* $(Q_1, \ldots, Q_n)$ si, quelle que soit la numérotation $\theta$ de $E$, la relation $\theta^{-1}(P)$ est récursive (au sens de Turing) en $(\theta^{-1}(Q_1), \ldots, \theta^{-1}(Q_n))$.

Pour $n = 0$, on retrouve la ∀-récursivité simple.

Contrairement à ce qui se passe pour la ∃-récursivité relative, on n'obtient pas ici une définition équivalente lorsqu'on remplace la réductibilité de Turing par la « many-one reducibility ».

Enfin, la ∀-récursivité relative est manifestement transitive (en un sens facile à définir).

4. Le théorème ci-dessous montre que la notion de ∃-récursivité relative se simplifie au point d'être pratiquement dépourvue d'intérêt.

Théorème 1. — *Lorsque chaque $Q_i$ est ∀-récursive, alors $(P_1, \ldots, P_m)$ est ∃-récursif en $(Q_1, \ldots, Q_n)$ si et seulement si $(P_1, \ldots, P_m)$ est ∃-récursif. Lorsque l'une au moins des $Q_i$ n'est pas ∀-récursive, alors tout $(P_1, \ldots, P_m)$ est ∃-récursif en $(Q_1, \ldots, Q_n)$.*

La première partie est évidente. La deuxième est une conséquence immédiate du lemme suivant :

LEMME. — *Soit $Q$ un sous-ensemble non $\forall$-récursif de $E^q$. Pour chaque sous-ensemble $P$ de $E^p$, il existe un sous-ensemble $A$ de $E^q$ et une bijection $\alpha$ de $A$ sur $E^p$ tels que le couple $(A, \alpha)$ soit $\exists$-récursif et qu'on ait $\alpha(A \cap Q) = P$. Pour $q = 1$, on peut prendre $A = E$ (sauf si $P$ ou son complémentaire est fini).*

5. Soient $q_1, \ldots q_n, p, h$ des entiers naturels. Nous appellerons *configuration* de *type* $(q_1, \ldots, q_n; p, h)$ tout $(1 + n + p + h)$-uplet.

$$(F, R_1, \ldots, R_n, x_1, \ldots, x_p, a_1, \ldots, a_h),$$

où $F$ est un ensemble *fini* quelconque, chaque $R_i$ un sous-ensemble de $F^{q_i}$, chaque $x_j$ et chaque $a_k$ un élément de $F$.

Aux isomorphismes près, l'ensemble de toutes les configurations possibles de type donné $(q_1, \ldots, q_n; p; h)$ est dénombrable et peut être « effectivement numéroté ». Nous désignerons cet ensemble par $\mathcal{C}_{(q_1, \ldots, q_n; p; h)}$.

Soit $\mathfrak{U}$ un sous-ensemble de $\mathcal{C}_{(q_1, \ldots, q_n; p; h)}$. Soit $E$ un ensemble quelconque (non nécessairement dénombrable). Et soit $(a_1, \ldots, a_h)$ un élément de $E^h$.

Pour chaque élément $(Q_1, \ldots, Q_n)$ de $\mathfrak{P}(E^{q_1}) \times \ldots \times \mathfrak{P}(E^{q_n})$, nous désignerons par

$$\Phi_{(\mathfrak{U}; a_1, \ldots, a_h)}(Q_1, \ldots, Q_n)$$

le sous-ensemble de $E^p$ constitué par tous les $(x_1, \ldots, x_p)$ qui satisfont à la condition suivante :

Il existe un sous-ensemble fini $F$ de $E$ contenant $x_1, \ldots, x_p, a_1, \ldots, a_h$ et tel que le $(1 + n + p + h)$-uplet

$$(F, \text{restriction de } Q_1 \text{ à } F, \ldots, \text{restriction de } Q_n \text{ à } F, x_1, \ldots, x_p, a_1, \ldots, a_h)$$

appartienne à $\mathfrak{U}$ à un isomorphisme près.

Un sous-ensemble $P$ de $E^p$ sera dit *récursivement booléen en* $(Q_1, \ldots, Q_n)$ *sur la base* $(a_1, \ldots, a_h)$ s'il existe un couple $(\mathfrak{U}, \mathfrak{V})$ de sous-ensembles récursivement énumérables de $\mathcal{C}_{(q_1, \ldots, q_n; p; h)}$ tels qu'on ait

$$P = \Phi_{(\mathfrak{U}; a_1, \ldots, a_h)}(Q_1, \ldots, Q_n),$$

$$\complement P = \Phi_{(\mathfrak{V}; a_1, \ldots, a_h)}(Q_1, \ldots, Q_n).$$

Nous dirons que $P$ est *récursivement booléen en* $(Q_1, \ldots, Q_n)$ s'il existe un $h$ et un élément $(a_1, \ldots, a_h)$ de $E^h$ tel que $P$ soit récursivement booléen en $(Q_1, \ldots, Q_n)$ sur la base $(a_1, \ldots, a_h)$.

$P$ sera dit *radicalement récursivement booléen en* $(Q_1, \ldots, Q_n)$ s'il est récursivement booléen en $(Q_1, \ldots, Q_n)$ sur la base vide $(h = 0)$.

Dans le cas $n = 0$, on retrouve la propriété, pour $P$, d'être booléen sur la base $(a_1, \ldots, a_h)$.

D'autre part, pour que $P$ soit récursivement booléen en $(Q_1, \ldots, Q_n)$ sur la base $(a_1, \ldots, a_h)$, il faut et il suffit que $P$ soit radicalement récursivement booléen en $(Q_1, \ldots, Q_n, \{a_1\}, \ldots, \{a_h\})$.

Enfin, la propriété d'être « [radicalement] récursivement booléen en ... » est transitive.

6. Théorème 2. — *Soit $E$ un ensemble dénombrable; soient $Q_1, \ldots, Q_n$, $P$ des relations sur $E$. Pour que $P$ soit $\forall$-récursive en $(Q_1, \ldots, Q_n)$, il faut et il suffit que $P$ soit récursivement booléenne en $(Q_1, \ldots, Q_n)$.*

Dans la définition du paragraphe 5, on pourrait supprimer la condition pour $\mathcal{U}$ et $\mathcal{V}$ d'être récursivement énumérables, ou encore la remplacer par la condition d'appartenir à une famille dénombrable donnée **M** de sous-ensembles (par exemple la famille des sous-ensembles qui occupent, relativement à la numérotation effective de $\mathcal{C}_{(q_1,\ldots,q_n;p;h)}$, une place déterminée dans la hiérarchie « arithmétique » ou « analytique »). On définirait ainsi, pour $P$, la propriété d'être *booléen en*, ou **M**-*booléen en*, $(Q_1, \ldots, Q_n)$. En définissant, d'autre part, la notion d'*opérateur* **M**-*continu*, on obtiendrait des résultats analogues au théorème 2 ci-dessus.

7. R. Fraïssé [2] a défini une certaine notion de « récursivité relative », applicable à des relations sur un ensemble $E$ quelconque (dénombrable ou non). Nous appellerons cette notion *F-récursivité*.

Théorème 3. — *$Q_1, \ldots, Q_n$, $P$ étant des relations sur $E$, pour que $P$ soit F-récursive en $(Q_1, \ldots, Q_n)$, il faut et il suffit que $P$ soit radicalement récursivement booléenne en $(Q_1, \ldots, Q_n)$.*

Corollaire. — *Si $E$ est dénombrable, pour que $P$ soit $\forall$-récursive en $(Q_1, \ldots, Q_n)$, il faut et il suffit qu'il existe des éléments $a_1, \ldots, a_h$ de $E$ tels que $P$ soit F-récursive en $(Q_1, \ldots, Q_n, \{a_1\}, \ldots, \{a_h\})$.*

8. Dans certains cas, on peut caractériser de façon simple les relations qui sont radicalement récursivement booléennes (c'est-à-dire F-récursives) en un $n$-uplet donné de relations.

Prenons par exemple $E = \mathbf{R}$ (ensemble de tous les nombres réels), et désignons respectivement par $+$ et $\times$ les graphes (sous-ensembles de $\mathbf{R}^3$) de l'addition et de la multiplication. On a, en se bornant au cas $p = 1$ :

Proposition 1. — *Pour qu'un sous-ensemble $P$ de $\mathbf{R}$ soit* F-*récursif en $(+, \times)$, il faut et il suffit que $P$ et son complémentaire soient chacun la réunion d'une suite récursive d'intervalles algébriques (ouverts ou fermés).*

Par ces derniers mots nous entendons une suite $(U_n)$ d'intervalles à extrémités algébriques telle qu'on puisse déterminer récursivement en fonction de $n$ :

*a.* le fait que $U_n$ est pris avec ou sans ses extrémités;

*b.* pour chacune des deux extrémités de $U_n$, une équation algébrique à coefficients dans **Z** dont cette extrémité soit racine, ainsi qu'un intervalle rationnel isolant cette extrémité des autres racines de l'équation considérée.

Prenons maintenant $E = \mathbf{N}^{\mathbf{N}}$ (ensemble de toutes les applications de **N** dans **N**). Désignons par $\sigma$ la fonction successeur $x \to x + 1$ ; et soit $x \to (\pi_1 x, \pi_2 x)$ la numérotation de Cantor de $\mathbf{N}^2$. Désignons, d'autre part, par *Pr* le graphe [sous-ensemble de $(\mathbf{N}^{\mathbf{N}})^3$] du produit (de deux applications de **N** dans **N**). Et désignons enfin par $Q_0$ le quadruplet $(\{\sigma\}, \{\pi_1\}, \{\pi_2\}, Pr)$.

PROPOSITION 2. — *Pour qu'une relation sur* $\mathbf{N}^{\mathbf{N}}$ [*sous-ensemble de* $(\mathbf{N}^{\mathbf{N}})^p$] *soit hyperarithmétique, il faut et il suffit qu'elle soit F-récursive en* $Q_0$.

On peut remplacer $\mathbf{N}^{\mathbf{N}}$ par l'ensemble (dénombrable) **H** de toutes les fonctions hyperarithmétiques ($\mathbf{H} \subset \mathbf{N}^{\mathbf{N}}$). On obtient alors les relations « hyperarithmétiques sur **H** ». Dans ce cas, on ne change évidemment rien en ajoutant des constantes appartenant à **H** (car l'ensemble réduit à une fonction hyperarithmétique est lui-même hyperarithmétique). D'où :

PROPOSITION 3. — *Pour qu'une relation sur* **H** *soit hyperarithmétique sur* **H**, *il faut et il suffit qu'elle soit* $\forall$*-récursive en* $Q_0$.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3141.

(2) R. FRAÏSSÉ, *Une notion de récursivité relative; Infinistitic methods* (*Proceedings of the Symposium on Foundations of Mathematics*, Warsaw, 2-9 septembre 1959, Pergamon Press, 1961, p. 323-328, § 3-4). La F-récursivité peut aussi s'obtenir comme cas particulier d'une notion purement sémantique très générale due à Georg Kreisel.

(1, *allée Fernand-Léger, Sarcelles-Saint-Paul, Seine-et-Oise.*)

ALGÈBRE. — *Sur quelques équivalences remarquables dans un groupoïde quasi-résidué.* Note (*) de M. **Alain Bigard**, présentée par M. Jean Leray.

Généralisation aux groupoïdes quasi-résidués de plusieurs propriétés des groupoïdes résidués concernant notamment les groupes ordonnés homomorphes.

Dans un groupoïde ordonné, on appelle quasi-résiduels de $a$ par $b$ les ensembles

$$\langle a \mathbin{.\cdot} b \rangle = \{ x \mid bx \leqq a \}, \qquad \langle a \mathbin{\cdot.} b \rangle = \{ x \mid xb \leqq a \}.$$

Définition 1. — Un groupoïde ordonné est dit quasi-résidué ([1]) si, quels que soient $a$ et $b$, $\langle a \mathbin{\cdot.} b \rangle$ et $\langle a \mathbin{.\cdot} b \rangle$ ne sont pas vides.

Définition 2. — Un groupoïde ordonné est dit quasi-résidué fort ([2]) si, quels que soient $a$ et $b$, $\langle a \mathbin{\cdot.} b \rangle$ et $\langle a \mathbin{.\cdot} b \rangle$ sont distincts de $\emptyset$ et filtrants supérieurement.

Un gerbier ([3]) quasi-résidué est quasi-résidué fort. Il en est de même d'un groupoïde résidué.

Nous aurons également à considérer l'équivalence ${}_t\mathrm{A}$ définie par

$$a \equiv b, \qquad ({}_t\mathrm{A}) \iff \langle t \mathbin{\cdot.} a \rangle = \langle t \mathbin{\cdot.} b \rangle.$$

C'est une équivalence régulière à gauche.

$\mathrm{A}_t$ est définie symétriquement.

1. Équivalences de fermeture dans un groupoïde quasi-résidué. — Soit G un groupoïde quasi-résidué. Soit $\varphi : x \to \overline{x}$ une fermeture de Moore dans G. Désignons par R l'équivalence associée. Nous pouvons énoncer les résultats suivants :

Théorème 1. — *Les quatre propriétés suivantes sont équivalentes :*

(1) R *est régulière à gauche;*

(2) $\mathrm{R} \leqq \bigwedge_{c \in G} {}_{\overline{c}}\mathrm{A}$;

(3) $\forall u \forall v \langle \overline{u} \mathbin{\cdot.} v \rangle = \langle \overline{u} \mathbin{\cdot.} \overline{v} \rangle$;

(4) $\forall a \forall x\, \varphi(\langle \overline{a} \mathbin{.\cdot} x \rangle) \subseteq \langle \overline{a} \mathbin{.\cdot} x \rangle$.

Théorème 2. — *Quand* G *est quasi-résidué fort,* R *est simplifiable à gauche si et seulement si, pour tout $a$ et tout $y$,*

$$\langle \overline{ya} \mathbin{.\cdot} y \rangle \subseteq \overset{\leqq}{\overline{a}},$$

($\overset{\leqq}{x}$ désigne la section commençante de $x$).

Corollaire. — *Quand* G *est quasi-résidué fort, les deux propriétés suivantes sont équivalentes :*

(1) R *est régulière à gauche et simplifiable à gauche;*

(2) *Pour tout $a$ et tout $y$, $\overline{ya} \mathbin{.\cdot} y$ existe et $\overline{ya} \mathbin{.\cdot} y = \overline{a}$.*

*Ces résultats généralisent ceux obtenus par J. Querré dans le cas résidué* ([4]).

2. Groupes homomorphes donnés par une équivalence du type A. — Soit G un groupoïde quasi-résidué fort. Soit $\varphi$ une fermeture dans G telle que l'équivalence associée R soit régulière. En utilisant le corollaire du théorème 2 nous pouvons démontrer le résultat suivant :

Théorème 3. — *Si* G/R *est un groupe et si* $\varepsilon$ *désigne l'élément maximum de la classe unité :*

(1) *les résiduels de* $\varepsilon$ *existent et, pour tout* $x$, $\varepsilon\cdot. x = \varepsilon .\cdot x$;

(2) *pour tout* $x$, $\varphi(x) = \varepsilon\cdot.(\varepsilon .\cdot x)$;

(3) $\varepsilon$ *est le maximum commun des ensembles*

$$\bigcup_{a\in G} \langle a\cdot. a \rangle \quad et \quad \bigcup_{a\in G} \langle a .\cdot a \rangle.$$

Dans un tel groupoïde, R n'est autre que $A_\varepsilon = {}_\varepsilon A$.

Plus généralement, nous sommes amené à envisager des groupoïdes quasi-résidués possédant la propriété (H) :

(H) (1) Il existe un homomorphisme croissant $\varphi$ de G sur un groupe ordonné $\bar{G}$ ayant $e$ pour élément unité;

(2) $\varphi^{-1}(e)$ admet un maximum $\varepsilon$ et

$$x \leqq \varepsilon \iff \varphi(x) \leqq e.$$

Les demi-groupes possédant cette propriété ont été étudiés par M.-L. Dubreil-Jacotin au moyen de la notion de $\mathcal{F}$-élément ([2]). $\omega$ est un $\mathcal{F}_g$-élément de $A \subseteq G$ si $w \in A$ et si $xw \in A$ entraîne $x \leqq \varepsilon$. On définit symétriquement les $\mathcal{F}_d$-éléments.

En notant $\langle a, b, c \rangle = \{ x \mid bxc \leqq a \}$, on a le théorème :

Théorème 4. — *Dans un demi-groupe* D *quasi-résidué vérifiant* (H) *les trois propriétés suivantes sont équivalentes :*

(1) *Pour tout* $\mu$, *il existe* $\mu'$ *et* $\mu''$ *tels que*

$$\mu' \equiv \mu'' \equiv \varepsilon, \qquad \mu' \in \langle \mu, \varepsilon, \mu \rangle, \qquad \mu'' \in \langle \mu, \mu, \varepsilon \rangle;$$

(2) *Pour tout* $\mu$, *il existe* $\mu'$ *et* $\mu''$ *tels que*

$$\mu' \equiv \mu'' \equiv \mu \quad et \quad \mu' \in \langle \mu .\cdot \varepsilon \rangle, \qquad \mu'' \in \langle \mu \cdot. \varepsilon \rangle;$$

(3) *Quels que soient* $a$ *et* $b$, *il existe* $d$, $\mathcal{F}_d$*-élément de* $\langle a\cdot. b \rangle$ *et* $g$, $\mathcal{F}_g$*-élément de* $\langle a .\cdot b \rangle$ *tels que* $db \equiv a$, $bg \equiv a$.

Dans un gerbier réticulé vérifiant (H), $R = A_\varepsilon = {}_\varepsilon A$ est régulière pour l'intersection lorsqu'une des propriétés du théorème 4 est satisfaite.

Dans le cas résidué, ces propriétés caractérisent les demi-groupes appelés A-nomalement fermés par J. Querré ([4]).

3. F-nomalité. — On définit l'équivalence $F_\alpha$ par

$$x \equiv y(F_a) \iff ax = ay,$$

${}_a F$ est définie symétriquement.

DÉFINITION 3. — Un élément $\beta$ du demi-groupe D est dit F-nomaloïde ([5]) si

$$F_\beta = {}_\beta F = F_{\beta\mu} = {}_{\mu\beta}F, \quad \forall \mu \in D.$$

Nous pouvons démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME 5. — *Soit* D *un demi-groupe quasi-résidué fort.*

*Soit* $\beta$ *un élément* F-*nomaloïde tel que les résiduels à gauche de* $\beta^2$ *existent. Si* $\varepsilon$ *désigne l'élément* $\beta^2 \cdot . \beta^2$, $A_\varepsilon$ *est régulière,* $D/A_\varepsilon$ *est un groupe et* D *vérifie* (H).

$\varepsilon$ est alors l'élément maximum de la classe unité. Le théorème 5 peut être précisé dans le cas d'un demi-groupe régulier.

4. B-NOMALITÉ. — On définit l'équivalence $B_s$ par

$$a \equiv b, \quad (B_s) \iff \langle a \cdot\cdot s \rangle = \langle b \cdot\cdot s \rangle,$$

${}_sB$ est définie symétriquement.

DÉFINITION 4. — $s$ est dit B-nomaloïde ([5]) si

$${}_sB = B_s = B_{\mu s} = {}_{s\mu}B, \quad \forall \mu.$$

Désignons par $D^1$ le plus petit demi-groupe unitaire contenant D.

$t$ est dit B-symétrique si, quels que soient $a, a' \in D$ et $u, v, u', v', v' \in D^1$,

$$\langle a, ut, v \rangle = \langle a', u't, v' \rangle \iff \langle a, u, tv \rangle = \langle a', u', tv' \rangle.$$

Un élément $t$ B-symétrique est B-nomaloïde si et seulement si $B_s$ est maximum parmi les équivalences du type B.

THÉORÈME 6. — *Soit* D *un demi-groupe quasi-résidué,* $t$ *un élément* B-*symétrique tel que pour tout* $a$, $t \in aD$, $t \in Da$, *alors* $t$ *est* B-*nomaloïde et* F-*nomaloïde.* $D/F_t$ *est un groupe.*

(*) Séance du 23 mars 1964.

([1]) L. FUCHS, *Acta Sc. Math. Szeged*, décembre 1962, p. .

([2]) M.-L. DUBREIL-JACOTIN, *Sur les images homomorphes d'un demi-groupe ordonné*, Séminaire Dubreil-Pisot, février 1964.

([3]) M.-L. DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Leçons sur la théorie des treillis, des structures algébriques ordonnées et des treillis géométriques*, p. 128.

([4]) J. QUERRÉ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 49.

([5]) I. MOLINARO, *Demi-groupes résidutifs* (*Thèse*, Paris, 1956; *J. Math. pures et appl.*, 1960-1961, p. ).

(10, *rue des Portes-Blanches, Paris*, 18e.)

ALGÈBRE. — *Quelques propriétés des préordres dans les anneaux commutatifs unitaires.* Note (*) de M. **Jean-Louis Krivine**, présentée par M. Jean Leray.

Nous généraliserons ici les résultats de (1) pour une définition moins restrictive des préordres. Les anneaux considérés sont des algèbres sur R commutatives et unitaires.

Un sous-ensemble $\Omega$ de l'algèbre A sera appelé préordre si $\Omega$ contient les réels $\geq 0$; $x, y \in \Omega \Rightarrow x + y \in \Omega$ et $xy \in \Omega$; $-1 \notin \Omega$. On ne suppose donc pas que $\Omega$ contient les carrés des éléments de A. La notation $x \leq y\ (\Omega)$ signifie $y - x \in \Omega$. $\Omega$ est dit archimédien si pour tout $x \in A$ il existe un entier $n > 0$ tel que $n - x \in \Omega$.

Proposition 1. — *Soit $\Omega$ un préordre archimédien sur* A *et $a$, $b \in A$. Si $a \in \Omega$ et si $ab \geq 1\ (\Omega)$, alors $b \in \Omega$.*

Cette proposition est le théorème 11 de (1). La démonstration donnée dans (1) reste valable, car elle n'utilise pas le fait que $\Omega$ contienne les carrés des éléments de A.

Proposition 2. — *Si $\Omega$ est un préordre archimédien sur* A, *il contient $x^2 + \varepsilon$ pour tout $x \in A$ et tout $\varepsilon$ réel positif.*

Il suffit de montrer que $x^2 + 1 \in \Omega$ pour tout $x \in A$, ce qu'on fait par récurrence sur le plus petit entier $m$ tel que

$$-2^m \leq x \leq 2^m\ (\Omega);$$

dans l'identité

$$(1+X)^n + (1-X)^n = 2\prod_{k=1}^{\nu}\left(1 + \frac{X^2}{\operatorname{tg}^2\frac{(2k-1)\pi}{2n}}\right)$$

[où $\nu = n/2$ ou $(n-1)/2$ suivant la parité de $n$] on remplace X par $x \operatorname{tg}(\pi/2n)$ et l'on choisit $n$ assez grand pour qu'on ait simultanément

$$\operatorname{tg}\frac{\pi}{2n} \leq \frac{1}{2^{m+1}} \qquad \text{et} \qquad \frac{\operatorname{tg}\frac{\pi}{2n}}{\operatorname{tg}\frac{3\pi}{2n}} \leq \frac{1}{2}.$$

On a alors

$$1 + X \geq \frac{1}{2}\ (\Omega), \qquad 1 - X \geq \frac{1}{2}\ (\Omega) \qquad \text{et} \qquad 1 + \frac{X^2}{\operatorname{tg}^2\frac{(2k-1)\pi}{2n}} \in \Omega$$

$$\text{pour}\quad k = 2, 3, \ldots, \nu$$

(d'après l'hypothèse de récurrence). L'égalité ci-dessus entraîne donc

$$(1 + x^2)\, a \geq \frac{1}{2^n}\ (\Omega), \qquad \text{avec}\quad a \in \Omega.$$

D'après la proposition 1, on a donc $1 + x^2 \in \Omega$.

C. Q. F. D.

Une conséquence immédiate de la proposition 2 est que tout préordre archimédien maximal contient les carrés des éléments de A. On peut donc utiliser les résultats de (1) : les préordres maximaux contenant un préordre archimédien donné $\Omega$ s'identifient aux homomorphismes d'anneau : $\chi : A \rightarrow R$ tels que $\chi(x) \geqq 0$ pour tout $x \in \Omega$. Ils forment un espace compact $\mathrm{Sp}(A, \Omega)$. A tout $x \in A$ on associe une fonction $\hat{x}$ continue à valeurs réelles sur $\mathrm{Sp}(A, \Omega)$ en posant

$$\hat{x}(\chi) = \chi(x) \quad \text{pour tout } \chi \in \mathrm{Sp}(A, \Omega).$$

L'application $x \rightarrow \hat{x}$ est alors un homomorphisme d'anneaux préordonnés. En utilisant de nouveau les propositions 1 et 2, on obtient alors :

Proposition 3. — *Si* $\hat{x} \geqq 0$ *sur* $\mathrm{Sp}(A, \Omega)$ *et si* $\hat{x}$ *ne s'annule pas, il existe un entier* $n > 0$ *tel que* $x \geqq 1/n\ (\Omega)$.

*Applications.* — Prenons $A = R[X_1, \ldots, X_n]$ et désignons par $\Omega$ le préordre engendré par $X_1, \ldots, X_n, 1 - X_1, \ldots, 1 - X_n$; $\Omega$ est l'ensemble des polynomes de la forme $P(X_1, \ldots, X_n, 1 - X_1, \ldots, 1 - X_n)$ où $P(u_1, \ldots, u_n; v_1, \ldots, v_n)$ est un polynome à $2n$ variables à coefficients positifs.

On montre facilement que ce préordre est archimédien et que $\mathrm{Sp}(A, \Omega)$ est isomorphe à $[0, 1]^n$. La proposition 3 donne alors :

Théorème. — *Soit* $H(X_1, \ldots, X_n)$ *un polynome à coefficients réels qui prend des valeurs strictement positives pour* $0 \leqq X_i \leqq 1$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$. *Alors il existe un polynome* $P(u_1, \ldots, u_n; v_1, \ldots, v_n)$ *à* $2n$ *variables, à coefficients réels positifs tel que*

$$H(X_1, \ldots, X_n) = P(X_1, \ldots, X_n, 1 - X_1, \ldots, 1 - X_n).$$

Prenons maintenant pour A une algèbre de Banach réelle (algèbre de Banach sur le corps des réels, commutative, unitaire, telle que $1 + x_1^2 + \ldots + x_n^2 \neq 0$ quels que soient $x_1, \ldots, x_n \in A$). Désignons par $\Omega$ l'ensemble des sommes $e^{x_1} + e^{x_2} + \ldots + e^{x_n}$ pour $x_1, \ldots, x_n \in A$. Il est clair que $\Omega$ est un préordre. Il est archimédien : si $x \in A$ et si $n$ est un entier $> \| x \|$, le développement de $L[1 - (x/n)]$ converge, donc il existe $y \in A$ tel que $n - x = e^y$. En appliquant la proposition 3 on a donc :

Théorème. — *Si* $\hat{x}$ *est strictement positif sur* $\mathrm{Sp}(A)$, *il existe* $x_1, \ldots, x_n \in A$ *tels que* $x = e^{x_1} + \ldots + e^{x_n}$.

C'est une amélioration du théorème 17 de (1) ($e^{x_1}, \ldots, e^{x_n}$ étant évidemment des carrés). Il s'applique, par exemple, à l'algèbre du semi-groupe N. On obtient :

Théorème. — *Si* $\varphi(x)$ *est une série entière à coefficients réels, absolument convergente sur* $[-1, 1]$ *et strictement positive sur cet intervalle, on a*

$$\varphi(x) = e^{\varphi_1(x)} + \ldots + e^{\varphi_n(x)},$$

$\varphi_1(x), \ldots, \varphi_n(x)$ *étant des séries entières à coefficients réels absolument convergentes sur* $[-1, 1]$.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) J.-L. Krivine, *J. Anal. Math.*, Jérusalem, 1964.

THÉORIE DES GROUPES. — *Générateurs et relations des groupes de Weyl généralisés*. Note (*) de M. **Hideya Matsumoto**, présentée par M. Jean Leray.

Nous étudions, dans cette Note, la structure d'un groupe de Weyl généralisé [au sens de J. Tits (1)] et d'un anneau de Hecke attaché à une décomposition de Bruhat.

Soient W un groupe engendré par ses éléments involutifs, et $R = \{r_i\}$, $i \in I$, un ensemble de générateurs involutifs de W où I est un ensemble d'indices (nous supposerons toujours $r_i \neq 1$ et $r_i \neq r_j$ si $i \neq j$). Pour tout $w \in W$, soit $l(w)$ le plus petit entier $l$ tel que $w$ soit un mot de longueur $l$ en les $r_i$. Une expression $w = r_{i(1)} r_{i(2)} \ldots r_{i(l)}$ de $w \in W$ en les $r_i$ sera dite *réduite* si $l(w) = l$. Une suite finie d'indices $(i(1), i(2), \ldots, i(l))$ sera dite *réduite* si $l(w) = l$ pour $w = r_{i(1)} r_{i(2)} \ldots r_{i(l)}$. Nous désignerons par $\Sigma$ l'ensemble des suites réduites d'indices. $(i(1), i(2), \ldots, i(l))$ et $(j(1), j(2), \ldots, j(l))$ étant des éléments de $\Sigma$, $(i(1), i(2), \ldots, i(l))$ sera dit *équivalent* à $(j(1), j(2), \ldots, j(l))$ si $r_{i(1)} r_{i(2)} \ldots r_{i(l)} = r_{j(1)} r_{j(2)} \ldots r_{j(l)}$ : on écrira alors

$$(i(1), i(2), \ldots, i(l)) \sim (j(1), j(2), \ldots, j(l)).$$

Nous dirons que R est un *bon* système de générateurs involutifs de W si la condition suivante est remplie :

(C) Pour $i(0) \in I$ et $(i(1), i(2), \ldots, i(l)) \in \Sigma$, si $(i(0), i(1), \ldots, i(l)) \notin \Sigma$, il existe un entier $m$, $1 \leq m \leq l$, tel que $(i(1), i(2), \ldots, i(m))$ soit équivalent à $(i(0), i(1), \ldots, i(m-1)) \in \Sigma$.

Remarquons tout de suite que l'entier $m$ énoncé dans (C) est uniquement déterminé par $i(0)$ et $(i(1), i(2), \ldots, i(l))$ et que la condition (C) entraîne que $l(r_i w) \neq l(w)$ pour tout $i \in I$ et $w \in W$.

Soient maintenant G un groupe et B, N deux sous-groupes de G tels que toutes les hypothèses de J. Tits (1) soient satisfaites. Nous suivons les notations et conventions de (1). Nous appellerons $W = N/N \cap B$ *groupe de Weyl généralisé* associé à (G, B, N) et désignerons par R son ensemble de générateurs involutifs énoncé dans (1).

Théorème 1. — *Soit $w$ le groupe de Weyl généralisé associé à* (G, B, N). *Alors son ensemble de générateurs canonique* R *est un bon système de générateurs involutifs de* W.

*Démonstration.* — Pour vérifier la condition (C), posons $w = r_{i(1)} r_{i(2)} \ldots r_{i(l)}$ : l'hypothèse faite dans (C) signifie que $l(r_{i(0)} w) \leq l(w)$. D'après les collolaires 1 et 2 de (1), on a alors $r_{i(0)} B \subset BwBw^{-1}B$. On sait (1) aussi que $BwBw^{-1}B$ est contenu dans la réunion des $Bw r_{i(P_1)} r_{i(P_2)} \ldots r_{i(P_s)} B$, où $(P_1, P_2, \ldots, P_s)$ parcourt l'ensemble des suites d'entiers telles que

$l \geqq P_1 > P_2 > \ldots > P_S \geqq 1$, $0 \leqq S \leqq l$. $l(r_{i(0)})$ étant 1, il existe donc un entier $m$, $1 < m < l$, tel que

$$r_{i(0)} = w r_{i(l)} r_{i(l-1)} \ldots r_{i(m+1)} r_{i(m-1)} \ldots r_{i(1)},$$

autrement dit tel que

$$r_{i(1)} r_{i(2)} \ldots r_{i(m)} = r_{i(0)} r_{i(1)} \ldots r_{i(m-1)}.$$

La condition (C) est ainsi vérifiée.

Nous supposerons désormais que R est un bon système de générateurs involutifs d'un groupe W.

Proposition 1. — *Soit* J *une partie de* I. *Les éléments de* W *admettant des expressions réduites ne faisant intervenir que les éléments* $r_j$ $(j \in J)$ *forment un* groupe $W_J$. $R_J = \{ r_j \}$, $j \in J$, *est un bon système de générateurs de* $W_J$.

*Démonstration.* — Soit $W_J$ l'ensemble des éléments de W qui admettent des expressions réduites ne faisant intervenir que les $r_j$. Pour établir que $W_J$ est un groupe, il suffit de montrer que $R_J W_J \subset W_J$. Soient $j(0) \in J$ et $w = r_{j(1)} r_{j(2)} \ldots r_{j(l)} \in W_J$, $l(w) = l$, $j(m) \in J$ $(1 \leqq m \leqq l)$. Si $l(r_{j(0)} w) > l$, $r_{j(0)} w$ admet une expression réduite $r_{j(0)} r_{j(1)} \ldots r_{j(l)}$. Si $l(r_{j(0)} w) < l$, il résulte de (C) que $w = r_{j(0)} r_{j(1)} \ldots r_{j(m-1)} r_{j(m+1)} \ldots r_{j(l)}$ pour un entier $m$ : $r_{j(0)} w$ admet donc une expression réduite $r_{j(1)} \ldots r_{j(m-1)} r_{j(m+1)} \ldots r_{j(l)}$. La première assertion est ainsi démontrée. La deuxième en résulte facilement.

Corollaire 1. — *Le système de générateurs* R *est minimal.*

Corollaire 2. — *Si deux suites réduites d'indices* $(i(1), i(2), \ldots, i(l))$ *et* $(j(1), j(2), \ldots, j(l))$ *sont équivalentes l'une à l'autre, l'ensemble* $\{ i(m) \mid 1 \leqq m \leqq l \}$ *est identique à* $\{ j(m) \mid 1 \leqq m \leqq l \}$.

Soit maintenant D un groupe engendré par deux éléments involutifs $r_i$ et $r_j$. Si $r_i r_j$ est d'ordre $n$ [resp. infini], D est isomorphe au groupe diédrique d'ordre $2n$ [resp. infini] $(n \geqq 2)$. Conformément à la parité ou l'imparité de l'entier $n$, on a $(r_i r_j)^m = (r_j r_i)^m$ ($n = 2m$ pair) ou $(r_i r_j)^m r_i = (r_j r_i)^m r_j$ ($n = 2m + 1$ impair). Cette relation sera appelée la *relation homogène caractéristique* entre $r_i$ et $r_j$ : les suites d'indices correspondant à ses deux membres seront désignées par $\sigma_{i,j}$ et $\sigma_{j,i}$; $\sigma_{i,j} = (i, j, i, \ldots)$, $\sigma_{j,i} = (j, i, j, \ldots)$. Si $r_i r_j$ est d'ordre infini, elles ne sont pas définies.

Ceci dit, on établit facilement le

Lemme 1. — *Si un groupe* D *admet un ensemble de deux générateurs involutifs, celui-ci est un bon système de générateurs de* D. *De plus, la relation homogène caractéristique entre les générateurs induits alors la* seule *équivalence non triviale entre les suites réduites d'indices.*

Le théorème suivant est essentiellement dû à N. Iwahori :

Théorème 2. — *Soient* $\rho_i$ $(i \in I)$ *des éléments dans un demi-groupe associatif* $\Delta$ *tels que, pour tout* $\sigma_{i,j} = (i, j, i, \ldots)$ *et* $\sigma_{j,i} = (j, i, j, \ldots)$ $(i, j \in I, i \neq j)$, *on ait* $\rho_i \rho_j \rho_i \ldots = \rho_j \rho_i \rho_j \ldots$. *Alors, quelles que soient deux*

*suites réduites d'indices* $(i(1), i(2), \ldots, i(l))$ *et* $(j(1), j(2), \ldots, j(l))$, *si elles sont équivalentes l'une à l'autre, on a*

$$\rho_{i(1)}\rho_{i(2)}\ldots\rho_{i(l)} = \rho_{j(1)}\rho_{j(2)}\ldots\rho_{j(l)}.$$

La démonstration se fera par induction sur la longueur $l$ des suites d'indices. Notre assertion est trivialement vraie pour les suites d'indices de longueur 1. Supposons qu'elle est vraie pour les suites d'indices de longueur $< l$. $(j(1), j(2), \ldots, j(l))$ étant équivalent à $(i(1), i(2), \ldots, i(l))$, il existe d'après (C) un entier $m$, $1 \leqq m \leqq l$, tel que

$$(i(1), i(2), \ldots, i(m)) \sim (j(1), i(1), \ldots, i(m-1)).$$

On a alors

$$(j(1), j(2), \ldots, j(l)) \sim (i(1), i(2), \ldots, i(l))$$
$$\sim (j(1), i(1), \ldots, i(m-1), i(m+1), \ldots, i(l),)$$

ce qui implique

$$(j(2), j(3), \ldots, j(l)) \sim (i(1), \ldots, i(m-1), i(m+1), \ldots, i(l)).$$

Par l'hypothèse d'induction il en résulte que

$$\rho_{j(2)}\rho_{j(3)}\ldots\rho_{j(l)} = \rho_{i(1)}\ldots\rho_{i(m-1)}\rho_{i(m+1)}\ldots\rho_{i(l)},$$

et donc

$$\rho_{j(1)}\rho_{j(2)}\ldots\rho_{j(l)} = \rho_{j(1)}\rho_{i(1)}\ldots\rho_{i(m-1)}\rho_{i(m+1)}\ldots\rho_{i(l)}.$$

Si $m < l$, on a aussi

$$\rho_{i(1)}\rho_{i(2)}\ldots\rho_{i(l)} = \rho_{i(1)}\ldots\rho_{i(m)}\rho_{i(m+1)}\ldots\rho_{i(l)} = \rho_{j(1)}\rho_{i(1)}\ldots\rho_{i(m-1)}\rho_{i(m+1)}\ldots\rho_{i(l)},$$

cette égalité et la précédente entraînent notre assertion dans ce cas. Supposons ensuite que $m = l$, ce qui implique particulièrement $j(1) \neq i(1)$. Tenant compte de l'égalité $\rho_{j(1)}\ldots\rho_{j(l)} = \rho_{j(1)}\rho_{i(1)}\ldots\rho_{i(l-1)}$, on se ramène alors au cas où il s'agit des suites d'indices $(j(1), i(1), \ldots, i(l-1))$ et $(i(1), i(2), \ldots, i(l))$.

Le même raisonnement y étant appliqué encore une fois, reste le cas où il s'agit de $(i(1), j(1), i(1), \ldots, i(l-2))$ et $(j(1), i(1), \ldots, i(l-1))$. Puisqu'il en est ainsi, après l'application répétée ($l$ fois) du raisonnement, il nous reste seulement le cas où il s'agit de deux suites réduites qui se composent de $i(1)$ et de $j(1)$. Mais, d'après le lemme 1, elles ne sont autres que $\sigma_{i(1), j(1)}$ et $\sigma_{j(1), i(1)}$, pour lesquelles notre assertion est vraie par l'hypothèse du théorème elle-même. Le théorème est donc démontré.

Le théorème 2 et ses conséquences ont été énoncés dans (2) pour les groupes de Weyl propres et dans (3) pour certains groupes de Weyl généralisés d'ordre infini.

Le théorème suivant est une conséquence immédiate du théorème 2 :

Théorème 3. — *Pour le système de générateurs* R *de* W, *toutes les relations entre les* $r_i$ *sont conséquences des relations d'involutivité* $r_i^2 = 1$ $(i \in \mathrm{I})$ *et des relations homogènes caractéristiques* $r_i r_j r_i \ldots = r_j r_i r_j \ldots$ $(i, j \in \mathrm{I},\ i \neq j)$.

Ce résultat est bien connu pour les groupes de Weyl propres.

Soient encore W le groupe de Weyl généralisé associé à (G, B, N) et R son ensemble de générateurs canonique. Nous supposerons que l'indice $[B : B \cap r_i B r_i]$ ($= q_i$) soit fini pour tout $i \in I$. On peut alors attacher un anneau de Hecke $\mathcal{H}(G, B)$ à la décomposition de G en les classes bilatérales BwB ($w \in W$). Désignons par $\chi_w$ ($w \in W$) l'élément de $\mathcal{H}(G, B)$ correspondant à la classe BwB : $\chi_1$ est l'unité de l'anneau. On vérifie facilement les égalités suivantes :

(i) Pour $i \in I$, $\chi_{r_i}^2 = q_i \chi_1 + (q_i - 1)\chi_{r_i}$;

(ii) Pour $i \in I$ et $w \in W$, si $l(r_i w) > l(w)$, $\chi_{r_i}\chi_w = \chi_{r_i w}$.

Ceci dit, le théorème suivant résulte facilement des théorèmes 1 et 2 :

Théorème 4. — *L'anneau de Hecke* $\mathcal{H}(G, B)$ *est engendré par les* $\chi_{r_i}$ ($i \in I$) *et l'unité. Toutes les relations entre les* $\chi_{r_i}$ *sont conséquences des relations* $\chi_{r_i}^2 = q_i \chi_1 + (q_i - 1)\chi_{r_i}$ ($i \in I$) *et des relations homogènes caractéristiques* $\chi_i \chi_j \chi_i \ldots = \chi_j \chi_i \chi_j \ldots$ ($i, j \in I$, $i \neq j$).

Ceci a été établi dans ([2]) pour les groupes de Chevalley finis et dans ([3]) pour les groupes de Chevalley $\mathfrak{p}$-adiques.

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) J. Tits, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2910.

([2]) N. Iwahori, *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, 10, 1964.

([3]) Iwahori et Matsumoto (à paraître).

(*Institut de Mathématiques, Université de Tokyo, Tokyo, Japon.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Analyse harmonique de pseudo-mesures. Intégration.* Note (*) de M. **Arne Beurling**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette Note fait suite aux Notes [(1) à (5)] dont nous conservons les notations.

16. L'application de l'intégrale S à l'analyse harmonique soulève le problème important que voici. Soient G et F deux fonctions localement de carré sommable sur la droite. Supposons qu'elles possèdent comme transformées de Fourier respectivement : une fonction $g \in \Delta^2$ et une pseudo-mesure $df$, où $f \in \Delta^2$. Sous quelles conditions sur G et F peut-on affirmer que $g$ soit S-sommable par rapport à $df$ ? Cette question est étroitement liée au problème de la synthèse spectrale et possède, en apparence, le même degré de difficulté. Dans ce qui suit nous ne donnerons qu'une condition suffisante assez élémentaire.

Pour cela, notons par $\Lambda$ l'ensemble des fonctions $\lambda(x)$ paires, continues et positives qui sont égales à 1 dans $[-1, 1]$ et qui, pour $x > 1$, satisfont aux inégalités

$$\varepsilon \leq \frac{d \log \lambda(x)}{d \log x} \leq 2 - \varepsilon, \tag{45}$$

où $\varepsilon$ est une quantité positive dépendant de $\lambda(x)$. Cela posé, nous dirons pour abréger, que le produit ordonné $G(x) F(x)$ est « $\lambda$-sommable » s'il existe dans $\Lambda$ une fonction $\lambda(x)$ telle que

$$\int_{-\infty}^{\infty} |G(x)|^2 \lambda(x)\, dx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|F(x)|^2}{\lambda(x)}\, dx < \infty. \tag{46}$$

Cette condition entraîne, en particulier, l'existence d'un $\varepsilon > 0$ tel que

$$|G(x)|^2 (1 + |x|^\varepsilon) \quad \text{et} \quad |F(x)|^2/(1 + |x|^{2-\varepsilon})$$

sont sommables sur $(-\infty, \infty)$. Les transformées $g$ et $df$ sont donc bien déterminées et satisfont aux relations (35), (36), (40) et (41).

Lemme X. — *Si le produit ordonné* $G(x) F(x)$ *est* $\lambda$*-sommable, la fonction* $g$ *est* S*-sommable pour la pseudomesure* $df$*, supposée à support compact.*

*Démonstration.* — Si la relation (40) est d'abord multipliée par $\lambda(1/\tau)\, 1/\tau$ et qu'on fasse ensuite une intégration sur $(0, 1)$, il viendra

$$\int_0^1 \| g, \tau \|^2 \frac{d\tau}{\tau^2} = \int_{-\infty}^{\infty} |G(x)|^2 p(x)\, dx,$$

avec

$$p(x) = 4 \int_0^1 \lambda\left(\frac{1}{\tau}\right) \frac{1}{\tau} \sin^2 \frac{x\tau}{2}\, d\tau.$$

Par un calcul élémentaire, on trouve que les inégalités (45) entraînent

$$p(x) \leq \left(\frac{1}{2} + \frac{4}{\varepsilon}\right)\lambda(x), \qquad p(x) \leq \left(\frac{1}{2} + \frac{4}{\varepsilon}\right)x^2$$

suivant que $(x) \geq 1$ ou $|x| \leq 1$. La fonction $\lambda_1(x)$ égale à $x^2/\lambda(x)$ pour $|x| \geq 1$, satisfait aussi à (45) avec $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$, d'où résulte

$$\int_0^1 \|f, \tau\|^2 \frac{d\tau}{\tau^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|F(x)|^2}{x^2} q(x)\, dx,$$

avec

$$q(x) = 4\int_0^1 \frac{1}{\lambda\left(\frac{1}{\tau}\right)\frac{1}{\tau^3}} \sin^2\frac{x\tau}{2}\, d\tau \leq \left(\frac{1}{2} + \frac{4}{\varepsilon}\right)\frac{x^2}{\lambda(x)},$$

où l'inégalité est vraie pour tout $x$. Il s'ensuit que $\|g, \tau\| . \|f, \tau\| \tau^{-2}$ est sommable sur (0, 1). Cette fonction est sommable aussi sur $(1, \infty)$ puisque $\|g, \tau\|$ est bornée, tandis que $\|f, \tau\| = O(\tau^{1/2})$ pour $\tau \to \infty$, conséquence simple du fait que le support de $df$ est compact. On a ainsi démontré que $\|g; f\|$ est finie.

Théorème V. — *Soit* B *un espace de Banach de fonction* F *localement de carré sommable, soumis aux conditions :* 1° *Toute* $F \in L^\infty(-\infty, \infty)$ *appartient à* B *et* $\|F\|_B \leq k\|F\|_\infty$, *où* $k$ *est une constante;* 2° *Toute fonctionnelle linéaire* $\Phi(F)$ *sur* B *possède une représentation* $\Phi(F) = \int_{-\infty}^{\infty} G(-x)\, F(x)\, dx$, *où le produit ordonné* $G(x)\, F(x)$ *est* $\lambda$*-sommable (pour un* $\lambda$ *dépendant de* G *mais indépendant de* $F \in B$*). Dans ces conditions, toute pseudomesure à support compact* $df \in \hat{B}$ *admet la synthèse spectrale dans la topologie forte de* $\hat{B}$.

*Démonstration.* — Toute $G(x)$ correspond à une fonctionnelle linéaire appartient nécessairement à $L^2 \cap L^1$ et possède donc une transformée $g(t) \in L^2 \cap \mathcal{C}$. Si $df$ est à support compact E, on aura, d'après les lemmes VII et X,

$$\Phi(F) = \int_{-\infty}^{\infty} G(-x)\, F(x)\, dx = Sg\, df.$$

Il s'agit maintenant de prouver que cette expression est nulle dès qu'on a $Sg\, d\mu = 0$ pour toute mesure positive $\mu$ portée par E et appartenant à $\hat{B}$. Grâce à la condition 1° on peut prendre pour $\mu$ les mesures de Dirac $\delta_{t_0}$ $(t_0 \in E)$, d'où résulte que $g(t)$ s'annule sur E. En appliquant la contraction

$$T_\rho z = \begin{cases} z, & |z| \leq \rho, \\ \rho\dfrac{z}{|z|}, & |z| \geq \rho \end{cases}$$

à la fonction $g(t)$, on reconnaît que $\|T_\rho g, \tau\| \leq \|g, \tau\|$ $(\tau > 0)$. Puisque $g$ est continue on aura $T_\rho\, g(t) - g(t) = 0$ sur un voisinage ouvert $U_\rho$ de E. Cela entraîne par un argument bien connu, que $Sg\, df = ST_\rho\, g\, df$ $(\rho > 0)$.

Donc, d'après le lemme IX,

$$\mathrm{S}g\,df = \lim_{\rho\to 0} \mathrm{S}T_\rho g\,df = 0,$$

ce qui achève la démonstration.

*Remarques.* — Le théorème V s'applique immédiatement pour $1 < \alpha < 2$ aux sous-espaces $B_\alpha^0$ de $B_\alpha$, introduits dans la Note (3), formés des fonctions $F \in B_\alpha$ telles que

$$\int_{-T}^{T} |F(x)|^2\,dx = o(T^\alpha) \qquad (T \to \infty).$$

Pour $\alpha = 1$, le problème de la synthèse spectrale a été résolu dans un autre article (6). Pour les espaces $B_\alpha$ et $B_\alpha^0$ $(0 < \alpha < 1)$, la méthode employée ici est encore applicable grâce à une amélioration du lemme X qui repose sur la théorie des espaces de Dirichlet introduits par J. Deny et l'auteur.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 406.

(2) *Ibid.*, 258, 1964, p. 782.

(3) *Ibid.*, 258, 1964, p. 1380. Dans la première formule de la p. 1381, le second membre doit être précédé du facteur $i$.

(4) *Ibid.*, 258, 1964, p. 1984.

(5) *Ibid.*, 258, 1964, p. 2959.

(6) A. Beurling, *Analysis of some convolution algebras*, Harmonic Analysis Conference, Cornell University, 1955 (multigraphié); *voir* aussi *Ann. Inst. Fourier* (sous presse).

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Une caractérisation des sous-espaces invariants pour une contraction de l'espace de Hilbert.* Note (*) de MM. **Béla Sz.-Nagy** et **Ciprian Foiaş**, présentée par M. Jean Leray.

Cette Note fait suite à deux autres qu'on désignera par I et II (1). On indiquera la relation qui existe entre les sous-espaces invariants pour une contraction T de l'espace de Hilbert (2) et les factorisations de la fonction caractéristique de T. On prouve, en particulier, que toute contraction T telle que $T^n h$ ne tend pas vers zéro pour au moins un $h$ et $T^{*n} h'$ ne tend pas vers zéro pour au moins un $h'$ ($n \to \infty$), admet un sous-espace invariant propre, c'est-à-dire différent de l'espace entier et de $\{0\}$.

1. Dans la Note I on a indiqué que pour toute contraction complètement non unitaire T d'un espace de Hilbert il existe un modèle fonctionnel, c'est-à-dire que T est égale, à une équivalence unitaire près, à l'opérateur, que nous allons désigner par la même lettre T, défini dans l'espace fonctionnel

$$\mathcal{H} = (H^2_{\mathcal{E}_*} \oplus \overline{\Delta L^2_{\mathcal{E}}}) \ominus \{\Theta(\lambda)\, w(\lambda) \oplus \Delta(t)\, w(e^{it}) : w \in H^2_{\mathcal{E}}\}$$

par

$$T^*(u \oplus v) = \frac{1}{\lambda}[u(\lambda) - u(0)] \oplus e^{-it} v(t).$$

Ici, $\Theta(\lambda)$ est la « fonction caractéristique » de T, qui est une fonction à valeurs contractions d'un espace de Hilbert $\mathcal{E}$ dans un espace de Hilbert $\mathcal{E}_*$, analytique pour $|\lambda| < 1$ (3);

$$\Delta(t) = [I_{\mathcal{E}} - \Theta(e^{it})^* \Theta(e^{it})]^{\frac{1}{2}},$$

où $\Theta(e^{it})$ désigne la limite radiale de $\Theta(\lambda)$ aux points du cercle unité (existant p. p.); $L^2_{\mathcal{E}}$ est l'espace de Hilbert des fonctions $v(t)$, à valeurs dans $\mathcal{E}$, mesurables et telles que

$$\|v\|^2 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \|v(t)\|^2_{\mathcal{E}}\, dt < \infty;$$

$H^2_{\mathcal{E}}$ est le sous-espace de $L^2_{\mathcal{E}}$ formé par les fonctions

$$u(e^{it}) \sim \sum_0^\infty e^{int} u_n \qquad (u_n \in \mathcal{E}),$$

ou, ce qui revient au même, par les fonctions vectorielles analytiques

$$u(\lambda) = \sum_0^\infty \lambda^n u_n$$

telles que

$$u_n \in \mathcal{E}, \quad \|u\|^2 = \sum_0^\infty \|u_n\|^2 < \infty.$$

—

Cette représentation de T permet d'obtenir, entre autres, une caractérisation nouvelle des sous-espaces invariants pour T.

Supposons que nous ayons une factorisation

$$\Theta(\lambda) = \Theta_2(\lambda)\,\Theta_1(\lambda) \tag{1}$$

de $\{\mathcal{E}, \mathcal{E}_*, \Theta(\lambda)\}$ en produit de deux fonctions analytiques contractives $\{\mathcal{E}, \mathcal{F}, \Theta_1(\lambda)\}$ et $\{\mathcal{F}, \mathcal{E}_*, \Theta_2(\lambda)\}$. Vu que

$$\begin{aligned} &I_{\mathcal{E}} - \Theta(e^{it})^*\Theta(e^{it}) \\ &\quad = I_{\mathcal{E}} - \Theta_1(e^{it})^*\Theta_1(e^{it}) + \Theta_1(e^{it})^*[I_{\mathcal{F}} - \Theta_2(e^{it})^*\Theta_2(e^{it})]\Theta_1(e^{it}), \end{aligned} \tag{2}$$

on conclut que l'application

$$\Delta(t)\,g \to \Delta_1(t)\,g \oplus \Delta_2(t)\,\Theta_1(e^{it})\,g \qquad (g \in \mathcal{E}) \tag{3}$$

est isométrique p. p. (notamment en tout point où les limites radiales de $\Theta$, $\Theta_1$, $\Theta_2$ existent); en fait elle se prolonge par continuité en une isométrie $Z(t)$ de $\overline{\Delta(t)\,\mathcal{E}}$ dans $\overline{\Delta_1(t)\,\mathcal{E}} \oplus \overline{\Delta_2(t)\,\mathcal{F}}$. Faisons l'hypothèse additionnelle :

(A) $Z(t)$ applique $\overline{\Delta(t)\,\mathcal{E}}$ *sur* $\overline{\Delta_1(t)\,\mathcal{E}} \oplus \overline{\Delta_2(t)\,\mathcal{F}}$ pour presque tous les $t$.

Cela entraîne :

(A′) Z, comme fonction de $t$, applique $\overline{\Delta L^2_{\mathcal{E}}}$ isométriquement *sur*

$$\overline{\Delta_1 L^2_{\mathcal{E}}} \oplus \overline{\Delta_2 L^2_{\mathcal{F}}}.$$

En effectuant les identifications qui s'imposent par ces applications unitaires $Z(t)$ et Z, on obtient

$$\mathcal{H} = (H^2_{\mathcal{E}_*} \oplus \overline{\Delta_1 L^2_{\mathcal{E}}} \oplus \overline{\Delta_2 L^2_{\mathcal{F}}}) \ominus \{\Theta_2\Theta_1 w \oplus \Delta_1 w \oplus \Delta_2\Theta_1 w : w \in H^2_{\mathcal{E}}\},$$

d'où résulte la décomposition $\mathcal{H} = \mathcal{H}_2 \oplus \mathcal{H}_1$, avec

$$\mathcal{H}_2 = (H^2_{\mathcal{E}_*} \oplus \overline{\Delta_2 L^2_{\mathcal{F}}}) \ominus \{\Theta_2 w' \oplus \Delta_2 w' : w' \in H^2_{\mathcal{F}}\},$$
$$\mathcal{H}_1 = [\{\Theta_2 w' \oplus \Delta_2 w' : w' \in H^2_{\mathcal{F}}\} \oplus \overline{\Delta_1 L^2_{\mathcal{E}}}] \ominus \{\Theta_2\Theta_1 w \oplus \Delta_2\Theta_1 w \oplus \Delta_1 w : w \in H^2_{\mathcal{E}}\}.$$

Aucun des sous-espaces $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ ne se réduit à $\{0\}$ si la factorisation est *propre* dans le sens qu'aucun des facteurs n'est une fonction constante unitaire. De plus, $\mathcal{H}_2$ est évidemment invariant à $T^*$, donc $\mathcal{H}_1$ invariant à T.

Ainsi, *toute factorisation propre de la fonction caractéristique de* T, *vérifiant l'hypothèse* (A), *fournit un sous-espace propre de* $\mathcal{H}$, *invariant à* T.

On peut démontrer même que *de cette façon on obtient tous les sous-espaces invariants à* T.

2. Envisageons, à titre d'exemple, une contraction T qui, dans la terminologie introduite dans la Note II, est de type $C_{1.}$ sans être de type $C_{.0}$ (¹).

Ces propriétés de T se reflètent dans sa fonction caractéristique de la manière suivante :

(i) $\{\mathcal{E}_*, \mathcal{E}, \Theta^\sim(\lambda)\}$, où $\Theta^\sim(\lambda) = \Theta(\bar{\lambda})^*$, est une fonction « extérieure », c'est-à-dire que

(4) $$\overline{\Theta^\sim H^2_{\mathcal{E}_*}} = H^2_{\mathcal{E}};$$

(ii) $\{\mathcal{E}, \mathcal{E}_*, \Theta(\lambda)\}$ n'est pas une fonction « intérieure », c'est-à-dire que $\Theta(e^{it})$ n'est pas p. p. isométrique, donc

$$N(t) = [\Theta(e^{it})^* \Theta(e^{it})]^{\frac{1}{2}}$$

diffère de $I_{\mathcal{E}}$ sur un ensemble $\alpha$ de mesure positive.

(4) entraîne

(4') $$\overline{\Theta(e^{it})^* \mathcal{E}_*} = \mathcal{E} \quad \text{p. p.},$$

donc $\Theta(e^{it})$ n'a pas la valeur propre o p. p.; comme

$$\| N(t) g \|^2 = (N(t)^2 g, g) = (\Theta(e^{it})^* \Theta(e^{it}) g, g) = \| \Theta(e^{it}) g \|^2,$$

il résulte que $N(t)$ est p. p. *défini positif.*

Soit $\beta$ un sous-ensemble borélien de $\alpha$ tel que $\beta$ et $\alpha - \beta$ sont de mesure positive. Posons

$$N_1(t) = I_{\mathcal{E}} \quad \text{dans } \beta \qquad \text{et} \qquad N_1(t) = N(t) \quad \text{dans } \beta' = [0, 2\pi) - \beta.$$

Puisque $N_1(t) \geqq N(t)$ partout et $N(t)$ est défini positif p. p. il résulte d'un raisonnement de Lowdenslager ([5]), adapté au problème actuel, qu'il existe deux fonctions analytiques contractives, $\{\mathcal{E}, \mathcal{F}, \Theta_1(\lambda)\}$ et $\{\mathcal{F}, \mathcal{E}_*, \Theta_2(\lambda)\}$, dont la première est « extérieure », c'est-à-dire que

(5) $$\overline{\Theta_1 H^2_{\mathcal{E}}} = H^2_{\mathcal{F}},$$

telles qu'on ait $N_1(t) = [\Theta_1(e^{it})^* \Theta_1(e^{it})]^{1/2}$ et

(6) $$\Theta(\lambda) = \Theta_2(\lambda)\, \Theta_1(\lambda).$$

Cette factorisation est propre. En effet, si $\Theta_2(\lambda)$ était une constante unitaire, on aurait

$$\| N(t) g \| = \| \Theta(e^{it}) g \| = \| \Theta_1(e^{it}) g \| = \| N_1(t) g \|$$

pour tout $g \in \mathcal{E}$, p. p., et par conséquent $N(t) = N_1(t)$ p. p., ce qui n'est pas le cas pour $t \in \beta$. De même, $\Theta_1(\lambda)$ n'est pas une constante unitaire, puisque $N_1(t) \neq I_{\mathcal{E}}$ dans $\alpha - \beta$.

De plus, cette factorisation vérifie (A). En effet, on a

$$\Delta_1(t)^2 = I_{\mathcal{E}} - N_1(t)^2 = 0 \qquad \text{pour} \quad t \in \beta$$

et

$$\Theta_1(e^{it})^* \Delta_2(t)^2 \Theta_1(e^{it}) = \Delta(t)^2 - \Delta_1(t)^2 = N_1(t)^2 - N(t)^2 = 0 \qquad \text{pour} \quad t \in \beta' \quad [cf.\ (^2)],$$

donc

$$\Delta_1(t) = 0 \quad \text{pour } t \in \beta, \qquad \text{et} \qquad \Delta_2(t)\,\Theta_1(e^{it}) = 0 \quad \text{pour } t \in \beta'$$

et par conséquent

$$\overline{\Delta_1(t)\,\mathcal{E}} = \{0\} \quad \text{pour } t \in \beta, \qquad \overline{\Delta_2(t)\,\Theta_1(e^{it})\,\mathcal{E}} = \{0\} \quad \text{pour } t \in \beta'.$$

Comme on a aussi

$$(5') \qquad \overline{\Theta_1(e^{it})\,\mathcal{E}} = \mathcal{F} \quad \text{p. p.,}$$

conséquence de (5), l'hypothèse (A) est évidemment vérifiée p. p.

Ainsi, *toute contraction* T *telle que* $T \in C_{1.}$, $T \notin C_{.0}$, *admet un sous-espace propre invariant.*

*Ce résultat s'étend immédiatement au cas où* T *n'est ni de type* $C_{0.}$ *ni de type* $C_{.0}$, *c'est-à-dire au cas où* $T^n \not\to 0$ *et* $T^{*n} \not\to 0$.

En effet, il n'y a qu'à faire usage de la triangulation de T de type

$$\begin{pmatrix} C_{0.} & \star \\ 0 & C_{1.} \end{pmatrix} \quad (\textit{cf.} \text{ Note II});$$

si $T \notin C_{0.}$ cela montre qu'ou bien T admet un sous-espace invariant propre (dans lequel T est de type $C_{0.}$), ou bien T est de type $C_{1.}$ dans $\mathcal{H}$.

Bien entendu, ces cas particuliers ne sont qu'une première illustration des applications de notre théorème général énoncé au paragraphe 1. Toutefois ils diffèrent des autres exemples (connus jusqu'à présent) d'opérateurs possédant des sous-espaces invariants.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) B. Sz.-Nagy et C. Foias, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3236 et 3413. Un exposé détaillé de ces sujets sera publié dans les *Acta Sc. Math.*, Szeged.

(2) On envisagera seulement des espaces séparables, ce qui ne restreint pas la généralité des résultats obtenus.

(3) Pareille fonction $\{\mathcal{E}, \mathcal{E}_*, \Theta(\lambda)\}$ sera appelée « fonction analytique contractive ». $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E}_*$ peuvent éventuellement se réduire à $\{0\}$, mais non pas simultanément.

(4) T est de type : $C_{0.}$ si $T^n \to 0$; $C_{1.}$ si $T^n h \not\to 0\,(h \neq 0)$; $C_{.0}$ si $T^{*n} \to 0$; $C_{.1}$ si $T^{*n} h \not\to 0\,(h \neq 0)$.

(5) D. B. Lowdenslager, *Ann. Math.*, 78, 1963, p. 450.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Q-solutions d'un système différentiel.* Note (*) de M. **Vo-Khac Khoan**, présentée par M. Jean Leray.

Solutions presque périodiques et pseudo-aléatoires d'un système différentiel non linéaire.

1. Notations :

$\mathbf{R}_t$, la demi-droite des nombres $t$ réels positifs;

$\mathbf{C}$, le plan des complexes, avec sa topologie hilbertienne habituelle;

$Z = \mathbf{C}^m$ considéré comme somme directe d'espaces de Hilbert, avec le produit scalaire

$$y.z = \sum_{i=1}^{m} y_i \bar{z}_i \qquad (y_i, z_i \in \mathbf{C})$$

et la norme $|y|$;

$\mathcal{B}^2$ (o, $\infty$ ; Z), espace de Besicovitch, défini dans (7);

$\mathfrak{T}$ (o, $\infty$ ; Z), espace de Bass, défini dans (7). Tout sous-espace vectoriel de $\mathfrak{T}$ (o, $\infty$ ; Z) sera structuré en un espace de Hilbert (après complétion) avec le produit scalaire

$$\langle y \mid z \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T y(t).z(t)\, dt,$$

et la norme $\| y \|$.

Les ensembles Q (o, $\infty$ ; Z) et $\tilde{Q}$ (o, $\infty$ ; Z) sont définis dans (7) et dans (8).

2. Q-solutions d'un système différentiel linéaire. — Soient $f(t)$ un élément de Q (o, $\infty$ ; Z), A une matrice carrée opérant Z dans Z.

On suppose que : *aucune valeur propre* $\lambda$ *de* A *ne soit imaginaire pure* (Ré $\lambda \neq$ o).

*a.* Théorème. — *Il existe une Q-fonction et une seule* $z(t) \in \mathcal{C}^{\#}(f; \mathfrak{T}, Z)$ *possédant une* $\mathcal{B}^2$*-dérivée* $z'(t) \in \mathcal{C}^{\#}(f; \mathfrak{T}, Z)$ *et vérifiant :*

$$z'(t) + A z(t) = f(t).$$

La démonstration se fait en utilisant des résultats sur la représentation spectrale d'une Q-fonction [*cf.* (7)].

*b. Effet de la condition initiale.* — (i) Si le spectre de A est entièrement à gauche de l'axe des imaginaires, alors pour une Q-fonction $f(t)$ donnée, il existe une et une seule condition initiale $z$ (o) telle que la solution $z(t)$ correspondante appartienne à Q (o, $\infty$ ; Z) (*phénomène de résonance*). A toute autre condition initiale, correspondent des solutions qui augmentent indéfiniment quand $t \to \infty$.

(ii) Si la matrice A est fortement monotone (5), c'est-à-dire si Ré $\{ Az.z \} \geq \alpha |z|^2$ (où $\alpha >$ o), $\forall z$, alors toutes les solutions du système

différentiel considéré sont des Q-fonctions équivalentes, quelle que soit la condition initiale $z(0)$. *Dans tout ce qui suit, on supposera que* A *est fortement monotone et que* $z(0) = 0$.

*c. Étude de l'opérateur* $\mathcal{K}$. — Soit $\mathcal{K}$ l'opérateur linéaire de $\mathcal{B}^2(0, \infty; Z)$ qui, à chaque $f(t) \in Q(0, \infty; Z)$ fait correspondre la solution $z(t)$ du système différentiel considéré. Cet opérateur transforme tout sous-espace hilbertien de $\mathcal{Q}(0, \infty; Z)$ en un autre sous-espace hilbertien de $\mathcal{Q}(0, \infty; Z)$. On démontre que l'opérateur $\mathcal{K}$ :

(i) est continu (sa norme $k$ est majorée par $1/\alpha$);

(ii) n'est pas complètement continu;

(iii) n'est, en général, pas autoadjoint (même si A est hermitienne);

(iv) est strictement monotone (5) :

$$\text{Ré}\langle f, \mathcal{K} f\rangle > 0 \qquad \text{si} \quad \|f\| \neq 0.$$

3. Q-SOLUTIONS D'UN SYSTÈME DIFFÉRENTIEL NON LINÉAIRE. — Considérons l'équation différentielle non linéaire suivante :

$$z'(t) + A z(t) = F[t, z(t)] = 0,$$

où $F[t, .]$ est un opérateur de Z dans Z.

On supposera dans tout ce qui suit que $\mathcal{F}(t) = F[t, .]$ est un Q-opérateur (8) fermé ($\mathcal{B}^2$-topologie) et l'on se place dans la classe $Q_F$ des Q-fonctions parfaites (8) vis-à-vis du Q-opérateur $\mathcal{F}$. On peut toujours considérer que $\mathcal{F}$ opère dans un sous-espace hilbertien $\mathcal{H}_F$ de $Q(0, \infty; Z)$.

L'équation différentielle non linéaire considérée [où $z'(t)$ est la $\mathcal{B}^2$-dérivée de $z(t)$] est équivalente à l'équation opérationnelle suivante, du type d'Hammerstein (1) :

$$(\bigstar) \qquad z + \mathcal{K}\mathcal{F} z = 0.$$

Si $F(t, z)$ est quelconque, l'équation (★) n'admet pas nécessairement une Q-solution. En effet, prenons

$$F(t, z) = -A z + f(t),$$

où $f(t)$ est une Q-fonction. Comme la primitive d'une Q-solution n'est pas nécessairement une Q-fonction, la proposition est démontrée.

Nous donnons ici certaines méthodes permettant de résoudre cette équation (★) dans des cas particuliers.

*a. Méthode des approximations successives (Picard).* — Supposons que l'opérateur $\mathcal{F}$ soit lipschitzien dans l'espace $\mathcal{B}^2(0, \infty; Z)$

$$\|F(., z) - F(., y)\| \leq l \|z - y\|.$$

THÉORÈME. — *Si* $kl < 1$, *alors l'équation* (★) *admet une Q-solution et une seule.*

En effet, l'opérateur $\Omega = -\mathcal{K}\mathcal{F}$ est lipschitzien contractant.

*b. Variante de la méthode précédente.* — Supposons qu'on puisse mettre $F(t, z)$ sous la forme $F(t, z) = G(t; z, z)$, où $G(t; ., .)$ est un opérateur de $Z \times Z$ dans Z vérifiant :

(i) $\| G(.; z_1, z_2) - G(.; y_1, y_2) \| \leqq l_1 \| z_1 - y_1 \| + l_2 \| z_2 - y_2 \|$;

(ii) $\| G(.; ., z) - G(.; ., y) \| \leqq l \| z - y \|$.

THÉORÈME. — *Si $kl < 1$ et $k(l_1 + l_2) < 1$, alors l'équation (★) admet une Q-solution et une seule.*

*Démonstration.* — L'équation $z = \mathcal{K}G(.; \varphi, z)$ possède toujours une solution et une seule $z \in \mathcal{H}_F$, quel que soit $\varphi \in \mathcal{H}_F$, d'après la précédente méthode (car $kl < 1$). On peut donc définir l'opérateur $\mathcal{W}$ par

$$z = \mathcal{W}\varphi, \qquad \text{où} \quad \mathcal{W}\varphi = \mathcal{K}G(.; \varphi, \mathcal{W}\varphi).$$

Chaque solution de l'équation (★) est un point fixe de la transformation $\psi = \mathcal{W}\varphi$ et réciproquement. Par hypothèse, $k(l_1 + l_2) < 1$, $\mathcal{W}$ est donc lipschitzien contractant; elle admet, par conséquent, un point fixe et un seul, donné par le schéma des approximations successives suivant :

$$z_n = \mathcal{K}G(.; z_{n-1}, z_n).$$

*c. Méthode reposant sur la monotonicité.* — Rappelons un théorème de Minty [4] : *Si $\Omega$ est un opérateur monotone, continu, partout défini d'un espace hilbertien, alors $(I + \Omega)^{-1}$ est partout défini et est continu.*

La démonstration du théorème utilise un théorème sur l'extension d'un opérateur lipschitzien contractant, ce dernier théorème est basé sur un théorème de Kirszbraun-Mickle [3] et sur le lemme de Zorn.

A partir de ce théorème, on peut démontrer le résultat suivant [6] :

THÉORÈME. — *L'équation (★) possède toujours une Q-solution et une seule si l'opérateur $\mathcal{F}$ est partout défini, continu, borné, monotone et satisfaisant à l'hypothèse suivante : il existe un nombre $M > 0$ tel que*

$$\| z \| > M \Rightarrow \text{Ré}\langle z \mid Fz \rangle \geqq 0.$$

4. APPLICATIONS. — Considérons le système différentiel non linéaire suivant :

$$(★★) \qquad z'(t) + Az(t) + Rz(t) + f(t) = 0,$$

où $f(t)$ est une $\tilde{Q}$-fonction [8], à valeurs dans Z.

*a. Application de la méthode de Picard.* — On suppose que Rz soit opérateur dérivant d'un opérateur $\sigma$-linéaire borné :

$$Rz = S(z, \ldots, z), \qquad \text{avec} \quad \| S(z_1, \ldots, z_\sigma) \| \leqq \beta \| z_1 \| \ldots \| z_\sigma \|.$$

La méthode de Picard permet de démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Si*

$$\| \mathcal{K}f \| < \frac{\sigma - 1}{\sigma} \left( \frac{1}{\sigma k \beta} \right)^{\frac{1}{\sigma - 1}},$$

*alors l'équation* (★★) *admet une* Q-*solution unique*

$$z(t) \in \mathcal{A}(f;\ \mathcal{T},\ Z) \quad [cf.\ (^8)].$$

*b. Application de la méthode de Minty.* — Ici

$$Z = \mathbf{R}^m, \qquad Rz = \beta \mid z(t) \mid^\lambda z(t),$$

où $\beta$ et $\lambda$ sont des nombres réels positifs.

Les approximations successives ne convergent que si $f(t)$ est assez petite (*cf.* 4 *a*). La méthode de Minty permet de démontrer le théorème suivant :

Théorème. — *L'équation* (★★) *admet toujours une* Q-*solution unique*

$$z(t) \in \mathcal{A}(f;\ \mathcal{T},\ Z),$$

*quel que soit l'ordre de grandeur de* $f(t)$.

*c. Application de la méthode* 3 *b.* — On suppose ici que $Rz$ soit un opérateur quadratique, dérivant d'un opérateur bilinéaire $S(y, z)$ vérifiant :

(i) $\| S(y, z) \| \leqq \beta \| y \| . \| z \|$ ;

(ii) Ré $\langle S(y, z) \mid z \rangle \geqq 0$.

L'application de la méthode 3 *a* montre que si $\| f \| < 1/4k^2\beta$, alors l'équation (★★) admet une Q-solution unique. Mais cette méthode n'utilise pas l'hypothèse (ii). La méthode 3 *b*, utilisant cette hypothèse, permet d'énoncer le théorème :

Théorème. — *Si* $\| f \| < 1/k^2\beta$, *alors l'équation* (★★) *considérée admet une* Q-*solution unique* $z(t) \in \mathcal{A}(f;\ \mathcal{T},\ Z)$.

Remarque. — *Méthode topologique de Leray-Schauder.* — Comme Z est de dimension finie, toute transformation bornée est compacte. Utilisons la méthode du point fixe sous la forme indiquée par Leray-Schauder ([2]), on démontre facilement, grâce à une majoration *a priori* [en utilisant l'hypothèse (ii)], que le système considéré admet une solution $z(t) \in \mathcal{B}^2(0, \infty;\ Z)$. Mais cette méthode ne permet pas de démontrer que $z(t)$ est une Q-solution.

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) A. Hammerstein, *Acta Math.*, 54, 1930, p. 118-176.
([2]) J. Leray et J. Schauder, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 51, 1930, p. 45-78.
([3]) E. J. Mickle, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 55, 1949, p. 160-164.
([4]) G. J. Minty, *Duke Math. J.*, 29, 1962, p. 341-346.
([5]) G. J. Minty, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 691-692.
([6]) G. J. Minty et C. L. Dolph, *Non linear Integral Equations*, Proc. U. S. Army Research Center Avanced Seminar, 1963 (à paraître).
([7]) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3800.
([8]) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3161.

(162, *boulevard du Montparnasse, Paris*, 14e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Propriétés ondulatoires d'un fluide chargé et cohérent.* Note (*) de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie, exposée dans deux Notes précédentes [1] (désignées ci-après par A et B), de l'hydrodynamique électromagnétique peut aisément se raccorder à l'équation de Schrödinger.

1. Nous nous plaçons dans le cas d'un mouvement permanent (les potentiels externes et internes sont statiques, $\vec{E} = -\operatorname{grad} V$), et nous cherchons une solution des équations [A (3), (3 *bis*)] dans laquelle les vitesses dépendent d'un potentiel $S(x^k, t)$. On obtient

$$\frac{\partial}{\partial x^i}\left[\frac{1}{2}\sum_k\left(\frac{\partial S}{\partial x^k}\right)^2 + \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\rho}{\mu}\varphi\right] - \frac{1}{\mu}\frac{\partial T_i^j}{\partial x^j} = -\frac{\partial G}{\partial x^i} - \frac{\rho}{\mu}\frac{\partial V}{\partial x^i} + \frac{\rho}{\mu}\left[\vec{v}\wedge\left(\vec{\beta}+\vec{B}\right)\right]_i, \tag{1}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial \mu}{\partial x^k}\frac{\partial S}{\partial x^k} + \mu\,\Delta S = 0. \tag{2}$$

Supposons que le second membre de (1) soit négligeable. Le système (1),(2) se réduit alors à celui de Madelung et l'identification avec l'équation de Schrödinger est immédiate : si l'on écrit la solution de cette dernière sous la forme

$$\Psi = f \exp\left(i\frac{2\pi m}{h} S\right),$$

il suffit d'identifier $f^2$ à $\mu$, $\rho/\mu$ à $e/m$, et $\partial T_i^j/\partial x^j$ à $\mu\,(h^2/8\pi^2 m^2)\,\Delta f/f$, ce qui justifie le choix fait antérieurement pour $T_i^j$ [équations (A.4)] et fixe la constante C à la valeur $2\pi m/h$. On remarquera qu'il en résulte que *la constante de Planck apparaît comme un paramètre caractéristique de l'équation d'état du fluide.*

Il s'agit de savoir ce qui peut justifier de négliger le second membre de (1). Pour le terme $\vec{v}\wedge(\vec{\beta}+\vec{B})$, le seul fondement possible de cette approximation est que les vitesses $\vec{v}$ de circulation — fonctions « douces » des coordonnées dans le cas d'un mouvement permanent — soient faibles : cela correspond très exactement à toutes les résolutions de l'équation de Schrödinger où l'on prend $S = -Et$, donc $\vec{v} = 0$.

La suppression du terme $(\partial G/\partial x^i) + (\rho/\mu)(\partial V/\partial x^i)$ paraît à première vue plus artificielle. Notons cependant d'abord qu'elle est rendue possible par l'opposition des signes, puisque G est un potentiel attractif et V un potentiel répulsif. D'autre part, et surtout, les termes V et G sont indispensables dans l'équation (A.3) : sans V, c'est-à-dire sans potentiels électromagnétiques internes, le phénomène de rayonnement est inexplicable,

et sans G l'électron n'a pas de cohésion. Si l'on considère en effet l'énergie des tensions

$$-\int \mu \Pi \, d\varpi = -\frac{1}{2C^2}\int \sqrt{\mu}\, \Delta\sqrt{\mu}\, d\varpi = \frac{1}{2C^2}\int \sum_{i} \left(\frac{\partial\sqrt{\mu}}{\partial x^i}\right)^2 d\varpi,$$

on peut démontrer que, compte tenu de la condition $\int \mu \, d\varpi = m$, elle n'admet pas de minimum — c'est presque évident sur la dernière intégrale — et que, si cette énergie était seule en jeu, la matière s'étalerait indéfiniment dans l'espace : $T^i_i$ *se comporte comme un tenseur de pression.* Comme les forces électriques sont aussi répulsives, la cohésion de l'électron ne peut reposer que sur G.

Il n'est donc pas possible que G soit identiquement égal à V, mais on peut admettre que, *dans un mouvement permanent,* les forces correspondantes s'équilibrent sensiblement ou, en voyant les choses autrement, que *les cas où l'équation de Schrödinger réussit avec précision sont ceux dans lesquels ce quasi-équilibre est réalisé.*

Dans un mouvement transitoire, par contre, cette condition n'est plus remplie, et les termes de cohésion reprennent toute leur importance dynamique, ce qui constitue une première différence essentielle avec le fluide de Madelung (de toutes façons démuni de cohésion). La deuxième différence est la suivante : pour Madelung les équations (1) (sans second membre) et (2) restaient valables même pour un mouvement transitoire. On voit qu'il ne peut en être ainsi : aussi bien l'existence du rayonnement électromagnétique que l'émission d'énergie qui y correspond exigent la présence de potentiels retardés. Si alors on reforme l'équation ondulatoire à partir de (1) et (2), on trouve l'équation

$$\Delta\Psi + i\frac{4\pi m}{h}\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 me}{h^2}\varphi.\Psi = \left(G + \frac{e}{m}V\right)\Psi, \tag{3}$$

équation *non linéaire* malgré son apparence, car au second membre G et V dépendent de la forme de $\Psi$, avec la complication supplémentaire qu'introduisent les retards dans les mouvements transitoires.

2. Nous pouvons maintenant en venir à un point laissé jusqu'ici en suspens : la quantification des mouvements permanents du fluide régi par les équations [A (3), (3 *bis*), (4)] (*voir* Note B, § 1, *c*). Rien ne vaut certes une démonstration directe, malheureusement difficile pour l'instant sur des équations intégrodifférentielles mal connues, mais l'existence de ces mêmes mouvements quantifiés pour l'équation de Schrödinger et le raccordement de la théorie du fluide avec celle-ci fournissent un argument sérieux en faveur de cette même quantification dans le fluide.

On voit cependant se poser, pour ces mouvements quantifiés du fluide, une question que l'équation de Schrödinger ne soulevait évidemment pas, celle de leur stabilité. La réponse ne peut venir que d'une étude

mathématique du problème, mais on peut cependant s'attendre, d'après les considérations de la Note B (§ 2 et 3), au type suivant, assez inhabituel, de stabilité : le mouvement permanent est stable pour toute perturbation n'entraînant pas de retard dans les potentiels internes, c'est-à-dire pour toute perturbation virtuelle, et instable pour toute perturbation réelle (hormis le mouvement qui correspond à l'état fondamental, pour une raison déjà envisagée).

3. Il est clair que les lignes de guidage de M. L. de Broglie reçoivent, comme d'ailleurs dans tout formalisme hydrodynamique antérieurement proposé, un signification cinématique évidente; mais ici cette signification s'attache à *un fluide considéré comme un fluide matériel*, d'un type voisin des types connus hormis le terme de cohésion.

Les propriétés d'un « corpuscule fluide » peuvent être rapprochées de la théorie de la double solution et des solutions singulières des équations d'onde. En l'absence de champ, l'électron est en mouvement permanent; réduit aux seules forces de cohésion et de répulsion électrostatique, il se condense fortement et prend l'aspect corpusculaire; comme l'équation fluide et l'équation d'onde restent valables, le corpuscule devient une solution singulière de l'onde, et il en est de même pratiquement dans tous les champs relativement faibles. Dans un champ très fort au contraire les forces centrifuges et les forces de Laplace dilatent l'électron, dont l'aspect ondulatoire et étendu prédomine alors. Le concept de complémentarité s'en trouve éclairci, *le dualisme onde-corpuscule étant dû, non plus au hasard, mais à l'intensité du champ de forces dans la région où se trouve le fluide.* Dans le même ordre d'idées, les relations d'incertitude reçoivent un contenu physique évident.

On remarquera enfin que le raccordement avec l'équation de Schrödinger n'est valable qu'autant qu'on suppose le mouvement fluide irrotationnel. En réalité, ne serait-ce que pour tenir compte du terme $\vec{v} \wedge (\vec{\beta} + \vec{B})$ dans l'équation (1), il faut faire intervenir les tourbillons fluides; comme un vecteur quelconque peut toujours être considéré comme la somme d'un gradient et d'un rotationnel, le mouvement du fluide sera donc défini par un potentiel scalaire des vitesses S et un potentiel vecteur $\vec{\Lambda}$, soit au total quatre composantes qu'il ne semble pas impossible d'assimiler à celles de l'équation de Dirac.

4. La forme $g(r)$ du potentiel élémentaire de cohésion nous est pour l'instant inconnue. On peut cependant prévoir que, pour assurer la cohésion sans pour autant provoquer une condensation ponctuelle, $|dg/dr|$ doit décroître moins vite que $1/r^2$ à l'infini, et croître moins vite quand $r$ tend vers zéro. Nous avons vu, d'autre part (B, § 3) qu'il existe vraisemblablement une relation entre la fréquence de rayonnement et la forme de ce potentiel, ce qui permettrait peut-être de préciser celle-ci. On notera

enfin que les forces de cohésion sont incomparablement plus grandes que celles de la gravitation : avec une forme en $1/r$ pour fixer les idées, la constante de cohésion serait de $3.10^{35}$ C. G. S.

On peut se demander si un terme analogue à G ne devrait pas figurer dans les forces externes agissant sur l'électron; s'il en était ainsi, l'absence d'un tel terme dans l'équation de Schrödinger soulèverait une grosse difficulté. Mais c'est ici qu'il faut souligner *la différence essentielle entre les forces de Poincaré et les forces d'attraction universelle* : il faut de toute évidence supposer que les premières ne s'exercent qu'entre matière de même espèce, faute de quoi il serait inexplicable que proton et électron, par exemple, puissent subsister en tant que particules distinctes. Mais il se pourrait fort bien que, dans les interactions entre particules identiques, ces forces exercent un rôle bien plus grand qu'on ne le soupçonnerait.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) F. FER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2983 et 3215.

PHYSIQUE ATOMIQUE THÉORIQUE. — *Sur la détermination de certaines intégrales intervenant dans le calcul d'une limite inférieure des niveaux d'énergie des atomes.* Note (*) de Mlle **Françoise Combet Farnoux**, présentée par M. Francis Perrin.

Contribution des parties angulaires de fonctions atomiques $s$ et $p$ aux intégrales faisant intervenir l'opérateur $[(1/r_{ij}r_{ik}) + (1/r_{ij}r_{jk}) + (1/r_{ik}r_{jk})]$ dans la détermination de l'intégrale

$$I_2 = \int \Phi^* H^2 \Phi \, d\tau$$

pour un système atomique donné.

Lorsqu'on considère l'intégrale

$$I_2 = \int (H\Phi^*) (H\Phi) \, d\tau \quad (^1),$$

H étant l'hamiltonien et $\Phi$ une fonction d'onde arbitraire d'un système de $p$ électrons, supposée normée, on est amené à calculer différents types d'intégrales qui apparaissent dans $I_2$ du fait que $H^2$ se compose de sommes d'opérateurs mono-, bi-, tri- et quadri-électroniques. En effet, l'hamiltonien H, en négligeant l'interaction spin-orbite, s'écrit

$$H = -\sum_i \left(\Delta_i + \frac{2Z}{r_i}\right) + \sum_{i,j}' \frac{2}{r_{ij}}.$$

Parmi les opérateurs triélectroniques figure la somme

$$h_1(i, j, k) = \sum_{i,j,k} \left( \frac{1}{r_{ij} r_{ik}} + \frac{1}{r_{ij} r_{jk}} + \frac{1}{r_{ik} r_{jk}} \right).$$

Il s'agit d'étudier ici les intégrales faisant intervenir l'opérateur $h_1(i, j, k)$, lorsqu'on choisit $\Phi$ sous forme d'un déterminant de Slater (2) construit à partir de fonctions monoélectriques orthonormales comportant une fonction de spin, soit

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{p!}} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \ldots \psi_\pi(p)$$

[cette notation abrégée impliquant quelques conventions (1)].

En posant : $I^1_{23} = \int \Phi^* h_1(i, j, k) \Phi \, d\tau$

$$J = \int \psi^*_\alpha(1) \psi^*_\beta(2) \psi^*_\gamma(3) \, h_1(1, 2, 3) \, \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \psi_\gamma(3) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3,$$

$$K_1 = \int \psi^*_\alpha(1) \psi^*_\beta(2) \psi^*_\gamma(3) \, h_1(1, 2, 3) \, \psi_\alpha(1) \psi_\gamma(2) \psi_\beta(3) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3,$$

$$K_2 = \int \psi^*_\beta(1) \psi^*_\alpha(2) \psi^*_\gamma(3) \, h_1(1, 2, 3) \, \psi_\beta(1) \psi_\gamma(2) \psi_\alpha(3) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3.$$

$$K_3 = \int \psi_\gamma^*(1)\psi_\alpha^*(2)\psi_\beta^*(3)\, h_1(1, 2, 3)\, \psi_\gamma(1)\psi_\beta(2)\psi_\alpha(3)\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3,$$

$$L_1 = \int \psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\gamma^*(3)\, h_1(1, 2, 3)\, \psi_\beta(1)\psi_\gamma(2)\psi_\alpha(3)\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3,$$

$$L_2 = \int \psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\gamma^*(3)\, h_1(1, 2, 3)\, \psi_\gamma(1)\psi_\alpha(2)\psi_\beta(3)\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3,$$

on a démontré [1] :

$$I_{23}^1 = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} J - \sum_{\alpha,\beta,\gamma} (K_1 + K_2 + K_3) + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} (L_1 + L_2),$$

la sommation des intégrales étant faite sur toutes les valeurs de $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, chacun des indices pris séparément.

Les fonctions monoélectriques utilisées, mise à part la partie de spin, s'écrivent sous la forme générale

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)\,(l-|m_l|)\,!}{(l+|m_l|)\,!}} \times R_{nl}(r)\, P_l^{|m|}(\cos\theta)\, \exp(im\varphi).$$

On s'intéressera ici spécialement à la contribution des parties angulaires pour les intégrales figurant dans le calcul de $I_{23}^1$. On utilise les développements de $1/r_{12}$, $1/r_{13}$, $1/r_{23}$ en polynomes de Legendre. Chacune des intégrales J, $K_1$, $K_2$, $K_3$, $L_1$, $L_2$ se décompose en une somme de termes, produits d'intégrales portant sur les variables angulaires $\theta_1$, $\theta_2$, $\theta_3$, $\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_3$ par des intégrales portant sur les variables radiales $r_1$, $r_2$, $r_3$. Pour un système atomique donné, on aura toutes les valeurs possibles des coefficients des intégrales radiales des J en ne considérant que l'opérateur $1/r_{12}r_{13}$. En effet, les électrons 1, 2, 3 peuvent être indistinctement attribués aux orbitales $\psi_\alpha$, $\psi_\beta$, $\psi_\gamma$. On a :

$$\text{(A)}\quad J^{12,13} = \sum_{k_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-k_1}^{k_1} \frac{(k_1-|m_1|)\,!}{(k_1+|m_1|)\,!} \sum_{k_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=-k_2}^{k_2} \frac{(k_2-|m_2|)\,!}{(k_2+|m_2|)\,!} f_\alpha f_\beta f_\gamma \int_0^{2\pi} e^{-im_1\varphi_2} \frac{d\varphi_2}{2\pi}$$
$$\times \int_0^{2\pi} e^{-im_2\varphi_3} \frac{d\varphi_3}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m_1+m_2)\varphi_1} \frac{d\varphi_1}{2\pi}$$
$$\times \int_0^{\pi} P_{l_\alpha}^{2|m_{l_\alpha}|}(\cos\theta_1)\, P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_1)\, P_{k_2}^{|m_2|}(\cos\theta_1) \frac{\sin\theta_1}{2} d\theta_1$$
$$\times \int_0^{\pi} P_{l_\beta}^{2|m_{l_\beta}|}(\cos\theta_2)\, P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_2) \frac{\sin\theta_2}{2} d\theta_2$$
$$\times \int_0^{\pi} P_{l_\gamma}^{2|m_{l_\gamma}|}(\cos\theta_3)\, P_{k_2}^{|m_2|}(\cos\theta_3) \frac{\sin\theta_3}{2} d\theta_3$$
$$\times \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \int_0^{\infty} dr_3\, R_{n_\alpha l_\alpha}^*(r_1)\, R_{n_\beta l_\beta}^*(r_2)\, R_{n_\gamma l_\gamma}^*(r_3) \frac{r(a)^{k_1}}{r(b)^{k_1+1}} \frac{r(c)^{k_2}}{r(d)^{k_2+1}}$$
$$\times R_{n_\alpha l_\alpha}(r_1)\, R_{n_\beta l_\beta}(r_2)\, R_{n_\gamma l_\gamma}(r_3)\, r_1^2 r_2^2 r_3^2$$

en posant

$$f_\alpha = (-1)^{(m_{l_\alpha}+|m_{l_\alpha}|)} \frac{(2l_\alpha+1)\,(l_\alpha-|m_{l_\alpha}|)\,!}{(l_\alpha+|m_{l_\alpha}|)\,!}.$$

Dans la formule (A), $r(a)$ et $r(b)$ sont respectivement le plus petit et le plus grand de $r_1$ et $r_2$, $r(c)$ et $r(d)$ étant le plus petit et le plus grand de $r_1$ et $r_3$. Quant aux intégrales $K_1$, $K_2$, $K_3$, elles n'existent simultanément que pour un choix de $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ correspondant à trois fonctions de même spin (orthogonalité des fonctions de spin différent), c'est-à-dire lorsque les intégrales $L_1$ et $L_2$ existent. Il suffit alors de considérer deux séries d'intégrales $K_1$, l'une avec l'opérateur $1/r_{12}r_{13}$, l'autre avec l'opérateur $1/r_{12}r_{23}$

On démontre que $J^{12,13}$ n'est pas nulle à condition que

$$m_1 = m_2 = 0; \qquad k_1 \text{ et } k_2 \text{ pairs tels que } k_1 \leqq 2 l_\beta \quad \text{et} \quad k_2 \leqq 2 l_\gamma$$

et qu'il existe au moins un nombre pair $x$ compris entre 0 et $2\,l_\alpha$ tel que

$$(\text{B}) \qquad k_1 + k_2 \geqq x \geqq |k_1 - k_2|,$$

d'après la formule de Gaunt ([3]).

En développant $K_1^{12,23}$ d'une manière analogue à (A) on trouve les conditions suivantes :

*a.* $m_1 = -m_2 = m_{l_\beta} - m_{l_\gamma}$ et $k_1$, $k_2$ de même parité tels que

$$k_1 \leqq l_\beta + l_\gamma \qquad \text{et} \qquad k_2 \leqq l_\beta + l_\gamma;$$

*b.* la condition (B) doit être vérifiée.

Le développement de $K_1^{12,23}$ introduit des sommations sur $m_1$, $m_3$, $k_1$ et $k_3$ tels que

$$m_1 = 0 \quad \text{et} \quad m_3 = m_{l_\beta} - m_{l_\gamma}; \qquad k_1 \leqq 2 l_\alpha \quad \text{et} \quad k_3 \leqq l_\beta + l_\gamma$$

et qu'il existe au moins un nombre entier $y$ compris entre $|l_\beta - l_\gamma|$ et $l_\beta + l_\gamma$ tel que

$$k_1 + k_3 \geqq y \geqq |k_1 - k_3|.$$

$m_3$ et $k_3$ s'introduisant dans le développement de $1/r_{23}$.

En définitive :

$$J^{12,13} = \sum_k A_k(\alpha, \beta, \gamma)\, F_k(\alpha, \beta, \gamma),$$

$$K_1^{12,13} = \sum_k B_k(\alpha, \beta, \gamma)\, G_k(\alpha, \beta, \gamma),$$

$$K_1^{12,23} = \sum_k C_k(\alpha, \beta, \gamma)\, H_k(\alpha, \beta, \gamma),$$

l'indice $k$ ne prenant que quelques valeurs résultant des combinaisons possibles des indices $k_1$ et $k_2$ ou $k_1$ et $k_3$. On pose $k = k_1 + k_2$ ou $k_1 + k_3$. Dans les coefficients $A_k$, $B_k$, $C_k$ provenant des intégrations sur les $\theta$ et $\varphi$, les coefficients de normalisation des $\psi$ sont inclus. De même, on a

$$L_1^{12,13} = \sum_k D_k(\alpha, \beta, \gamma)\, I_k(\alpha, \beta, \gamma).$$

Une telle intégrale n'est pas nulle à condition que

$$-m_{l_\alpha}+m_{l_\beta}+m_1+m_2=0,$$
$$m_1=m_{l_\gamma}-m_{l_\beta} \quad \text{et} \quad m_2=m_{l_\alpha}-m_{l_\gamma},$$
$$k_1\leqq l_\beta+l_\gamma \quad \text{et} \quad k_2\leqq l_\alpha+l_\gamma$$

et qu'il existe au moins un nombre entier $z$ compris entre $|l_\alpha-l_\beta|$ et $l_\alpha+l_\beta$ tel que

$$k_1+k_2\geqq z\geqq|k_1-k_2|.$$

Les tableaux suivants résument les valeurs des coefficients $A_k$, $B_k$, $C_k$, $D_k$ pour les intégrales ne mettant en jeu que des fonctions monoélectroniques $ns$, $n's$, $n'p$.

| | | | $A_k(\alpha, \beta, \gamma)$. | | | | $B_k(\alpha, \beta, \gamma)$. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\psi_\alpha$. | $\psi_\beta$. | $\psi_\gamma$. | $k_1=0$, $k_2=0$. | $k_1=2$, $k_2=0$. | $k_2=0$, $k_1=2$. | $k_1=2$, $k_2=2$. | $k_1=0$, $k_2=0$. | $k_1=1$, $k_2=1$. | $k_1=2$, $k_2=2$. |
| $s$ | $s$ | $s$ | 1 | – | – | – | 1 | – | – |
| $s$ | $s$ | $p_0$ | 1 | – | – | – | – | 1/9 | – |
| $s$ | $s$ | $p_{\pm1}$ | 1 | – | – | – | – | 1/9 | – |
| $s$ | $p_{\pm1}$ | $p_0$ | 1 | – | – | −2/125 | – | – | 3/125 |
| $p_0$ | $s$ | $s$ | 1 | – | – | – | 1 | – | – |
| $p_{\pm1}$ | $s$ | $s$ | 1 | – | – | – | 1 | – | – |
| $p_0$ | $p_0$ | $s$ | 1 | 4/25 | – | – | – | 1/5 | – |
| $p_0$ | $p_{\pm1}$ | $s$ | 1 | −2/25 | – | – | – | 1/15 | – |
| $p_{\pm1}$ | $p_0$ | $s$ | 1 | −2/25 | – | – | – | 1/15 | – |
| $p_{\pm1}$ | $p_{\pm1}$ | $s$ | 1 | 1/25 | – | – | – | 2/15 | – |
| $p_0$ | $p_0$ | $p_{\pm1}$ | 1 | 4/25 | −2/25 | −22/875 | – | – | 27/875 |
| $p_{\pm1}$ | $p_{\pm1}$ | $p_0$ | 1 | 1/25 | −2/25 | −2/175 | – | – | 18/875 |

| | | | $C_k(\alpha, \beta, \gamma)$. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\psi_\alpha$. | $\psi_\beta$. | $\psi_\gamma$. | $k_1=0$, $k_3=0$. | $k_1=0$, $k_3=1$. | $k_1=0$, $k_3=2$. | $k_1=2$, $k_3=1$. | $k_1=2$, $k_3=2$. |
| $s$ | $s$ | $s$ | 1 | – | – | – | – |
| $s$ | $s$ | $p_0$ | – | 1/3 | – | – | – |
| $s$ | $s$ | $p_{\pm1}$ | – | 1/3 | – | – | – |
| $s$ | $p_{\pm1}$ | $p_0$ | – | – | 3/25 | – | – |
| $p_0$ | $s$ | $s$ | 1 | – | – | – | – |
| $p_{\pm1}$ | $s$ | $s$ | 1 | – | – | – | – |
| $p_0$ | $p_0$ | $s$ | – | 1/3 | – | 4/75 | – |
| $p_0$ | $p_{\pm1}$ | $s$ | – | 1/3 | – | −1/75 | – |
| $p_{\pm1}$ | $p_0$ | $s$ | – | 1/3 | – | −2/75 | – |
| $p_{\pm1}$ | $p_{\pm1}$ | $s$ | – | 1/3 | – | 1/75 | – |
| $p_0$ | $p_0$ | $p_{\pm1}$ | – | – | 3/25 | – | 6/875 |
| $p_{\pm1}$ | $p_{\pm1}$ | $p_0$ | – | – | 3/25 | – | −3/875 |

| | | | $D_k(\alpha, \beta, \gamma)$. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\psi_\alpha$. | $\psi_\beta$. | $\psi_\gamma$. | $k_1=0$, $k_2=0$. | $k_1=1$, $k_2=1$. | $k_1=0$, $k_2=1$. | $k_1=2$, $k_2=1$. |
| $s$ | $s$ | $s$ | 1 | – | – | – |
| $s$ | $s$ | $p_0$ | – | 1/9 | – | – |
| $s$ | $s$ | $p_{\pm1}$ | – | 1/9 | – | – |
| $s$ | $p_{\pm1}$ | $p_0$ | – | | – | 1/25 |
| $p_{0,\pm1}$ | $s$ | $s$ | – | | 1/3 | – |
| $p_0$ | $p_{\pm1}$ | $s$ | – | 1/15 | – | – |
| $p_{\pm1}$ | $p_0$ | $s$ | – | 1/15 | – | – |

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) F. Combet Farnoux, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3986.

(2) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 1293.

(3) J. A. Gaunt, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), A, 228, 1929, p. 151.

THERMODYNAMIQUE. — *Conducteur thermique anisotrope.*
Note (*) de M. **Louis Sicard**, transmise par M. Louis Néel.

La formule élémentaire de conductivité calorifique dans les corps anisotropes prend sa forme classique dans les hypothèses de linéarité par rapport au gradient et d'indépendance vis-à-vis du sens de propagation. Dans l'équation de propagation, seul intervient la partie symétrique du tenseur.

Dans un matériau solide homogène et anisotrope, désignons par $\theta$ la température au point $m$, $t$ le temps. La quantité de chaleur transmise par conduction à travers une surface $d\sigma$ dans le sens de $\vec{\nu}$ vecteur normal unitaire à cet élément est

$$dQ = -K(\vec{\nu}, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta)\,d\sigma\,dt,$$

où K est un nombre, fonction des deux vecteurs $\vec{\nu}$ et $\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta$.

On peut utiliser un développement limité de Mac Laurin de K en fonction des composantes de $\vec{\nu}$ et $\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta$ sous réserve de validité.

Si l'on admet que K s'annule en même temps que $\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta$, en notation tensorielle géométrique, ce développement limité du premier ordre en $\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta$ s'écrit

$$K(\vec{\nu}, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta) = (\vec{a} + \vec{\nu}.\,\mathcal{K})\,\mathrm{grad}\,\theta,$$

où $\vec{a}$ est indépendant de $\vec{\nu}$, et $\mathcal{K}$ un tenseur du second ordre.

Admettons enfin que la propagation s'effectue de la même manière dans les deux sens d'une même direction :

$$K(\vec{\nu}, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta) = K(-\vec{\nu}, -\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta)$$

entraîne $\vec{a} = 0$.

Dans un matériau dont l'anisotropie est identique dans une même direction quel que soit le point $m$ choisi (équipolence), le tenseur $\mathcal{K}$ est constant, ses coefficients sont indépendants du point $m$ considéré,

$$dQ = -\vec{\nu}.\mathcal{K}.\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta\,d\sigma\,dt.$$

Le bilan calorifique dans ce corps montre que

$$\mathrm{div}\left(\mathcal{K}.\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta\right) = C\rho\frac{\partial\theta}{\partial t},$$

où C est la chaleur spécifique, $\rho$ la densité au point $m$. Mais la divergence du vecteur $\mathcal{K}.\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta$ est la trace du tenseur-produit

$$\mathcal{K}.\,\vec{\nabla}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta.$$

Or $\overrightarrow{\text{grad}}\ \theta$ est irrotationnel, dans la trace cherchée, on peut réduire $\mathcal{K}$ à sa partie symétrique,

$$\text{div}\left(\mathcal{K}.\overrightarrow{\text{grad}}\ \theta\right) = \text{div}\left(\mathcal{K}_s.\overrightarrow{\text{grad}}\ \theta\right) = \mathcal{K}_s \Big| \vec{\nabla}\ \overrightarrow{\text{grad}}\ \theta.$$

Le dernier produit désignant le double produit scalaire des deux tenseurs antécédents par conséquents.

La propagation de la chaleur dans un matériau anisotrope, homogène, satisfaisant par ailleurs aux hypothèses précédentes, s'effectue comme si le tenseur $\mathcal{K}$ était symétrique. C'est un résultat déjà indiqué par Soret (1) (2) et Voigt, qui l'avaient, semble-t-il, montré expérimentalement.

Dans le cas d'un corps isotrope

$$\mathcal{K} = k\mathcal{U},$$

$\mathcal{U}$ étant le tenseur unité isotrope, $k$ un coefficient numérique positif :

$$dQ = -k\vec{\nu}.\overrightarrow{\text{grad}}\ \theta\ d\sigma\ dt.$$

On retrouve ainsi la formule de Fourier.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) Soret, *Archives des Sciences physiques et naturelles*, Genève, 29, 1893, p. 322.

(2) J. F. Nye, *Propriétés des cristaux*, trad. D. Blanc et T. Pujol, Dunod, Paris, 1961.

(*Institut National des Sciences appliquées, Département de Mécanique, Lyon.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Valeurs propres et vecteurs propres des matrices de passage aux composantes symétriques.* Note (*) de MM. **Roger Dunstetter** et **Edmond Gudefin**, transmise par M. Louis Néel.

Calcul des valeurs propres des matrices de passage aux composantes symétriques et indication d'une méthode de détermination d'une base formée de vecteurs propres.

Dans une Note précédente [1], nous avons introduit les systèmes $q$-phasés invariants par passage aux composantes symétriques qui sont caractérisés par la propriété de commutation de leur matrice admittance $C_q$ avec la matrice unitaire $M_q = A_q + jB_q$ de passage aux composantes symétriques.

Lorsque $q$ dépasse 4, il est plus commode, pour déterminer ces systèmes, de s'appuyer sur la diagonalisation de $M_q$. En effet, dès qu'on connaît une matrice $\gamma_q$ de diagonalisation de $M_q$, on déduit de toute matrice $X_q$ qui commute avec $\gamma_q^{-1} M_q \gamma_q$, une matrice $\gamma_q X_q \gamma_q^{-1}$ qui commute avec $C_q$.

1. *Valeurs propres de* $M_q$. — D'une part, la matrice $M_q$ possède les valeurs propres $+1$, $-1$, $+j$, $-j$ avec les multiplicités $k(1)$, $k(-1)$, $k(j)$, $k(-j)$.

La valeur de sa trace est donnée par la formule des sommes de Gauss

$$\sum_{i=1}^{q} \frac{1}{\sqrt{q}} a_q^{(i-1)^2} = \frac{(1-j)(1+j^q)}{2}. \tag{1}$$

Avec $q = 4m + r$, on obtient ainsi la relation

$$k(1) - k(-1) + j[k(j) - k(-j)] = \frac{(1-j)(1+j^r)}{2}. \tag{1'}$$

D'autre part, avec $q = 2p + 1$, ou $q = 2p + 2$, les multiplicités des valeurs propres $+1$ et $-1$ de la matrice $M_q^2$ sont $q - p$ et $p$, et l'on a donc

$$k(1) + k(-1) = q - p \tag{2}$$

et

$$k(j) + k(-j) = p. \tag{3}$$

Dans ces conditions, il suffit de donner successivement à $r$ les valeurs 1, 2, 3, 4, pour déduire des relations (1'), (2), (3) les valeurs de $k(1)$, $k(-1)$, $k(j)$, $k(-j)$, pour les diverses valeurs de $q$ :

| $q$ | $k(1)$. | $k(-1)$. | $k(j)$. | $k(-j)$. |
|---|---|---|---|---|
| $4m+1$ | $m+1$ | $m$ | $m$ | $m$ |
| $4m+2$ | $m+1$ | $m+1$ | $m$ | $m$ |
| $4m+3$ | $m+1$ | $m+1$ | $m$ | $m+1$ |
| $4m+4$ | $m+2$ | $m+1$ | $m$ | $m+1$ |

2. *Vecteurs propres de* $M_q$. — On ramène la recherche d'une base de vecteurs propres de $M_q$ à celle de deux systèmes de vecteurs propres indépendants de $A_q$ et de $B_q$ (relatifs aux valeurs propres $+1$ et $-1$ de ces matrices). Mais ces matrices, d'ordre $q$, sont de rang $q-p$ et $p$ et l'on fait ainsi intervenir beaucoup plus d'inconnues qu'il n'est nécessaire.

Considérons alors la transformation définie par la matrice orthogonale

$$(4)\qquad q = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} \sqrt{2} & \cdots\cdots & & & 0 \\ 0 & 1 & & & 1 \\ \vdots & & \ddots & \iddots & \\ \vdots & & 1 \quad & \quad 1 & \\ \vdots & & [\sqrt{2}] & & \\ \vdots & & 1 \quad & \quad -1 & \\ \vdots & & \iddots & \ddots & \\ 0 & 1 & & & -1 \end{bmatrix} = \alpha_q^{-1},$$

où le terme entre crochets n'existe que pour $q = 2p+2$.

Cette transformation substitue à la matrice $M_q$ une matrice $M'_q$ somme directe de deux sous-matrices $A'_q$ et $B'_q$, selon

$$(5)\qquad M'_q = \alpha_q^{-1} M_q \alpha_q = A'_q \dotplus j B'_q.$$

Les matrices $A'_q$ et $B'_q$, qui sont d'ordre $q-p$ et $p$, et orthogonales, s'écrivent

$$(6)\qquad A'_q = \frac{1}{\sqrt{q}}\begin{bmatrix} 1 & \sqrt{2} & \sqrt{2} & \ldots & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & & & & & -\sqrt{2} \\ \vdots & & & & & +\sqrt{2} \\ \vdots & & \sqrt{q}\,(a_q)_{ik} & & & \\ \vdots & & 1 \leq i,\ k \leq p & & & \\ \sqrt{2} & & & & & \\ 1 & -\sqrt{2} & +\sqrt{2} & & & +1 \end{bmatrix}$$

et

$$(6')\qquad B'_q = \begin{bmatrix} (b_q)_{ik} \\ 1 \leq i,\ k \leq p \end{bmatrix},$$

où

$$(a_q)_{ik} = 2\,(A_q)'_{i-1,k+1} = \frac{2}{\sqrt{q}} \cos\frac{2\pi}{q}\,ik,$$

$$(b_q)_{ik} = 2\,(B_q)_{p+2-i,\,p+2-k} = -\frac{2}{\sqrt{q}} \sin\frac{2\pi}{q}\,(p+1-i)\,(p+1-k)$$

et où, dans $A'_q$, la ligne et la colonne entre tirets n'existent que pour $q = 2p+2$.

La matrice $A'_q$ ($B'_q$) a les valeurs propres $+1$ et $-1$ avec les multiplicités $k(1)$ et $k(-1)$ [$k(j)$ et $k(-j)$].

A tout vecteur propre $X'$ de $A'_q$ ($Y'$ de $B'_q$) relatif à la valeur propre $+1$ ou $-1$, est associé un vecteur propre $X$ ($Y$) de $M_q$ relatif à la valeur propre $+1$ ou $-1$ ($+j$ ou $-j$). Ces correspondances, entre matrices

colonnes, sont les suivantes :

$$(7)\qquad \begin{vmatrix} X'_1 \\ X'_2 \\ \vdots \\ X'_{p-1} \\ (X'_{p-2}) \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} X'_1\sqrt{2} \\ X'_2 \\ \vdots \\ X'_{p-1} \\ (X'_{p+2}\sqrt{2}) \\ X'_{p+1} \\ \vdots \\ X'_2 \end{vmatrix}$$

et

$$(7')\qquad \begin{vmatrix} Y'_1 \\ Y'_2 \\ \vdots \\ Y'_p \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} 0 \\ Y'_p \\ \vdots \\ Y'_1 \\ 0 \\ -Y'_1 \\ \vdots \\ -Y'_p \end{vmatrix}$$

où $X'_{p+2}$ n'existe que pour $q = 2p + 2$.

La détermination d'une base formée de vecteurs propres de $M_q$ n'exige donc que la résolution des deux systèmes d'équations linéaires

$$(8)\qquad (A'_q - \varepsilon I_{q-p})\, X'(\varepsilon) = 0$$

et

$$(8')\qquad (B'_q - \varepsilon I_p)\, Y'(\varepsilon) = 0.$$

où $X'(\varepsilon)$ et $Y'(\varepsilon)$ désignent des vecteurs propres relatifs à la valeur propre $\varepsilon$ ($\varepsilon = \pm 1$), et où $I_{q-p}$ et $I_q$ sont les matrices unités d'ordre $q - p$ et $p$.

Le calcul est d'ailleurs simplifié par les propriétés d'orthogonalité de $A'_q$ et $B'_q$.

*Exemple :* $q = 3$ :

$$M_3 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} - \frac{j}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{j}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{j}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} - \frac{j}{2} \end{bmatrix}$$

donne

$$M'_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & -1 \end{pmatrix} + j(-1).$$

Les vecteurs propres de $A'_3$ sont

$$\begin{vmatrix} \frac{1+\sqrt{3}}{2} \\ 1 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} \frac{1-\sqrt{3}}{2} \\ 1 \end{vmatrix},$$

et celui de $B'_3$ est $| -1 |$.

Les trois vecteurs propres de $M_3$ sont donc

$$\begin{vmatrix} 1+\sqrt{3} \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 1-\sqrt{3} \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{vmatrix}.$$

*Conclusion.* — Nous venons de calculer, pour toute valeur de $q$, les valeurs propres de $M_q$ ainsi que leurs multiplicités, et d'indiquer une méthode de détermination d'une base formée de vecteurs propres de $M_q$, qui conduit aussitôt à la diagonalisation de $M_q$. Nous appliquerons ces résultats à la recherche d'une base des matrices $C_q$ qui commutent avec $M_q$.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3250.

(*Laboratoire d'Analogies*
*de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique de Nancy.*)

OPTIQUE. — *Pouvoirs de réflexion et de transmission d'un dioptre imparfaitement poli.* Note (*) de M. **James Pavageau**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie l'influence sur les pouvoirs de réflexion et de transmission d'un dioptre approximativement plan des irrégularités de surface supposées petites par rapport à la longueur d'onde. La surface réfléchissante est considérée comme résultant de la superposition de réseaux à profils sinusoïdaux.

Dans une Note précédente [1], nous avons calculé les pouvoirs de réflexion et de transmission d'un réseau diélectrique à profil sinusoïdal, dont les sillons ont une orientation quelconque par rapport au plan d'incidence et dont le pas est suffisamment petit pour que toutes les ondes diffractées soient évanescentes. Considérons maintenant un dioptre résultant de la superposition de deux réseaux ($R_1$) et ($R_2$) à profils sinusoïdaux respectant les mêmes hypothèses. Sa surface a pour équation

$$z = h_1 \cos(\mu_1 x + \nu_1 y) + h_2 \cos(\mu_2 x + \nu_2 y).$$

Nous conservons les notations et conventions de [1].

Les champs dans le vide et dans le diélectrique seront encore cherchés sous forme de spectres d'ondes planes, mais de spectres d'ordre double désormais caractérisés par des entiers $p_1$ et $p_2$ :

$$\vec{\mathcal{E}} = \sum_{p_1=-\infty}^{\infty} \sum_{p_2=-\infty}^{\infty} \vec{E}_{p_1 p_2} e^{-jk(\alpha_{p_1 p_2} x + \beta_{p_1 p_2} y + \gamma_{p_1 p_2} z)},$$

les cosinus directeurs étant déterminés par

$$\alpha_{p_1 p_2} = \sin i + p_1 \frac{\mu_1}{k} + p_2 \frac{\mu_2}{k}, \qquad \beta_{p_1 p_2} = p_1 \frac{\nu_1}{k} + p_2 \frac{\nu_2}{k},$$
$$\gamma^r_{p_1 p_2} = \sqrt{1 - \alpha^2_{p_1 p_2} - \beta^2_{p_1 p_2}}, \qquad \gamma^t_p = -\sqrt{n^2 - \alpha^2_{p_1 p_2} - \beta^2_{p_1 p_2}}.$$

Dans le cas d'un réseau sinusoïdal unique, nous tenions compte seulement des ondes évanescentes, diffractées dans le premier ordre, et le calcul de leur champ avait été effectué en adoptant une approximation linéaire en fonction de l'amplitude du profil sinusoïdal. Conservant le même degré d'approximation dans le problème présent, nous considérerons uniquement les champs correspondant à $p_1 = \pm 1$, $p_2 = 0$ ou $p_1 = 0$, $p_2 = \pm 1$. Le caractère linéaire de leur calcul entraîne évidemment la conclusion que ces champs sont la somme des ondes du premier ordre, produites séparément par ($R_1$) et ($R_2$).

D'autre part, dans le système d'équations exprimant les conditions aux limites sur un réseau sinusoïdal, les coefficients des champs régulièrement réfléchi $E''_0$ et réfracté $E'_0$ comportaient les facteurs $J_0(khu_0)$ et $J_0(khv_0)$. Le facteur $J_0(khu_0)$, par exemple, était le coefficient constant

du développement en série de Fourier de la quantité $\exp[jkhu_0 \cos(\mu x + \nu y)]$. Dans le cas présent, nous devons considérer

$$\exp\{jku_0[h_1 \cos(\mu_1 x + \nu_1 y) + h_2 \cos(\mu_2 x + \nu_2 y)]\},$$

de sorte que $J_0(khu_0)$ se trouve remplacé par $J_0(kh_1u_0)\, J_0(kh_2u_0)$. Or

$$J_0(kh_1u_0)\,J_0(kh_2u_0) \simeq 1 - \frac{k^2u_0^2}{4}(h_1^2 + h_2^2).$$

A ce degré d'approximation, nous constatons encore une indépendance des deux profils sinusoïdaux ($R_1$) et ($R_2$).

*En conclusion*, il est donc manifeste que les expressions des champs réfléchi et réfracté se déduisent des expressions trouvées en [1] par simple remplacement de $h^2$ par $h_1^2 + h_2^2$.

Plus généralement, dans le cas où la surface réfléchissante est $z = \sum_i h_i \cos(\mu_i x + \nu_i y)$, $h^2$ doit être remplacé par $\sum_i h_i^2 = 2\overline{z^2}$, $\overline{z^2}$ étant le carré moyen des écarts de la surface considérée avec son plan moyen.

Nous sommes maintenant en mesure de généraliser en considérant un dioptre approximativement plan, affecté d'irrégularités de formes quelconques, mais de dimensions très inférieures à la longueur d'onde. Son plan moyen est choisi comme plan $xOy$ et l'équation de sa surface (S) s'écrit sous la forme d'une intégrale de Fourier :

$$z(x, y) = \int_0^\infty \int_\infty^\infty [h(\mu, \nu)\cos(\mu x + \nu y) + h'(\mu, \nu)\sin(\mu x + \nu y)]\, d\mu\, d\nu.$$

Nous supposons que $h(\mu, \nu) = h'(\mu, \nu) \equiv 0$ pour $\sqrt{\mu^2 + \nu^2} < kn$, ce qui revient à admettre que (S) ne présente que des microfluctuations, autour du plan moyen, réparties d'une manière assez uniforme pour qu'il n'y ait pas d'irrégularités à l'échelle de la longueur d'onde.

Dans ce cas, nous nous trouvons dans les conditions d'application de nos conclusions précédentes, les sommes finies étant seulement remplacées par des intégrales. Il est facile de voir que le changement de $\cos(\mu x + \nu y)$ en $\sin(\mu x + \nu y)$ n'affecte pas nos résultats concernant les amplitudes des champs réfléchi et réfracté. Par conséquent, les écarts relatifs entre les pouvoirs de réflexion et de transmission de la surface (S) et ceux d'un dioptre plan sont, par extension des formules trouvées en [1] :

$$(1) \qquad \frac{R_\perp - R_{0\perp}}{R_{0\perp}} = -4k^2\overline{z^2}u_0v_0, \qquad \frac{T_\perp - T_{0\perp}}{T_{0\perp}} = k^2\overline{z^2}(v_0 - u_0)^2$$

lorsque le champ électrique incident est normal au plan d'incidence. Ces lois, qui constituent une généralisation de celles établies par P. Bousquet [2] dans le cas de l'incidence normale, montrent que les écarts relatifs ainsi trouvés sont inversement proportionnels au carré de la longueur d'onde et proportionnels au carré moyen $\overline{z^2}$ des irrégularités de surface. Celles-ci

se manifestent par une baisse relative du pouvoir de réflexion, maximale sous l'incidence normale, et qui s'annule sous l'incidence rasante, et une augmentation relative du pouvoir de transmission qui croît de la valeur $k^2\overline{z^2}\,(n-1)^2$ sous l'incidence normale jusqu'à $k^2\overline{z^2}\,(n^2-1)$ sous l'incidence rasante.

Lorsque le champ électrique incident est parallèle au plan d'incidence :

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{R_{\parallel}-R_{0\parallel}}{R_{0\parallel}} &= -4k^2\overline{z^2}\,\frac{n^2-1}{n^4u_0^2-v_0^2}\,n^2u_0v_0\left(1-\frac{4\sin^2 i}{n^2+1}\right), \\ \frac{T_{\parallel}-T_{0\parallel}}{T_{0\parallel}} &= k^2\overline{z^2}\,\frac{n^2u_0-v_0}{n^2u_0+v_0}\,(n^2-1)\left(1-\frac{4\sin^2 i}{n^2+1}\right). \end{aligned} \right.$$

Le pouvoir réflecteur reste encore inférieur à celui d'un dioptre parfaitement plan, lorsque l'incidence est inférieure à l'incidence brewstérienne. A l'incidence brewstérienne, la précision adoptée ici devient insuffisante, mais nous avons vu (1) qu'il existe une réflexion résiduelle.

Le pouvoir de transmission, supérieur à celui d'un dioptre plan pour les petits angles d'incidence, lui devient égal à l'incidence brewstérienne.

A l'incidence telle que

$$\sin^2 i = \frac{n^2+1}{4}$$

qui existe si $n \leq \sqrt{3}$, le dioptre irrégulier se comporte comme un dioptre plan, au degré d'approximation de nos calculs.

La conclusion, sur le plan pratique, est qu'il convient de ne pas s'étonner des écarts éventuels aux lois de Fresnel relatives au dioptre plan. Des défauts de poli même minimes peuvent en être cause. Par exemple, pour que $\Delta R/R = 0{,}10$ sous l'incidence normale, pour un verre d'indice 1,50, il suffit que l'écart quadratique moyen de sa surface par rapport au plan idéal soit de $\lambda/50$, soit 100 Å si $\lambda = 0{,}5\ \mu$.

Les lois (1) et (2) sont susceptibles de trouver une application dans le délicat problème de l'estimation de la qualité d'un poli, problème qui n'a pas encore reçu de solution satisfaisante, les observations microscopiques ne permettant qu'une appréciation très incomplète. Une mesure précise des pouvoirs de réflexion, ou mieux une mesure différentielle des pouvoirs réflecteurs du dioptre étudié et d'un dioptre plan étalon doivent permettre la détermination de l'écart quadratique moyen des irrégularités de surface.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J. Pavageau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2987.
(2) P. Bousquet, *Rev. Opt.*, 41, 1962, p. 277.

(*Centre d'Études mathématiques*, B. P. n° 3855, *Beyrouth, Liban.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Bandes de transition simultanée des solutions* $CO\text{-}N_2$ *dans les états gazeux, liquide et solide.* Note (*) de MM. **Philippe Marteau**, **Georges Scatena** et **Hai Vu**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie le profil et l'intensité de la bande de transition simultanée du mélange $CO\text{-}N_2$ dans les états gazeux, liquide et solide (— 196°C). On compare les résultats expérimentaux aux valeurs théoriques et l'on conclut que les forces électrostatiques jouent un rôle important dans l'induction de cette bande.

Dans les spectres d'une solution de deux molécules diatomiques, on observe des bandes induites, dites de transition simultanée, qui proviennent d'un moment dipolaire induit par les champs électrostatiques au sein d'un couple de collision hétérogène. L'amplitude de ce moment induit étant simultanément modulé par les vibrations des deux partenaires du couple, on voit apparaître une fréquence additive $\nu_i + \nu_j$ ainsi qu'une fréquence soustractive $\nu_i - \nu_j$ en général bien moins intense. Galatry [1], ainsi que plusieurs autres auteurs [2], a étudié cet effet du point de vue théorique et tous concluent que les inductions électrostatiques sont principalement responsables de l'effet. Plusieurs de ces bandes ont été déjà mises en évidence. Dans la présente Note, nous nous proposons d'étudier la bande du mélange $CO\text{-}N_2$, qui, étant trop faible, n'a pu être observée jusqu'ici.

Pour les études en phase gazeuse, nous utilisons une bombe pour 1000 atm et de 3,45 m de longueur d'absorption, et, pour les études en phases denses, une bombe de 42 cm pouvant supporter 2 000 atm à — 196°C. La grosse masse d'acier inoxydable de cette bombe sert de volant thermique et permet de travailler entre — 196°C et + 25°C. Les études d'intensité se font sur un spectromètre Perkin-Elmer du type 112 C, avec une largeur spectrale équivalente de la fente de 4 $cm^{-1}$ et une précision sur les mesures de fréquence de 5 $cm^{-1}$. Pour les analyses de profil de bande, nous utilisons un spectromètre Perkin-Elmer du type 12 G avec une résolution spectrale de 0,5 $cm^{-1}$ (précision de mesure de fréquence : 1 $cm^{-1}$). Un arc concentré au zirconium sert de source.

Les gaz CO et $N_2$, préalablement purifiés, s'introduisent dans la bombe par l'intermédiaire d'un compresseur à huile à siphon de mercure.

Un étalonnage du volume de l'enceinte, côté gaz, de ce siphon permet de connaître la quantité de gaz introduite avec une précision estimée à 2 %.

Les solutions solides $CO\text{-}N_2$ s'obtiennent à partir d'une solution liquide de concentration molaire 1/2 comprimée, à — 196°C, par l'azote à 1600 atm. Nous avons trouvé que le solide, formé dans ces conditions, contient 323 amagats de CO et 488 amagats de $N_2$.

*Résultats expérimentaux.* — Sur les spectres obtenus à la température ambiante avec la bombe de 3,45 m, il ne nous a pas été possible de tirer des résultats quantitatifs valables à cause de l'empiètement par les bandes du premier harmonique de CO et du premier harmonique induit de $N_2$.

Aussi avons-nous préféré reprendre l'étude aux basses températures, où ces bandes gênantes sont moins larges. Sur la figure 1, la courbe (*c*) correspond au mélange de 323 amagats de CO + 323 amagats de $N_2$ à — 95°C en phase gazeuse; la courbe (*b*), au même mélange à — 196°C en phase liquide et la courbe (*a*) à la solution solide contenant 323 amagats de CO + 488 amagats de $N_2$ à — 196°C.

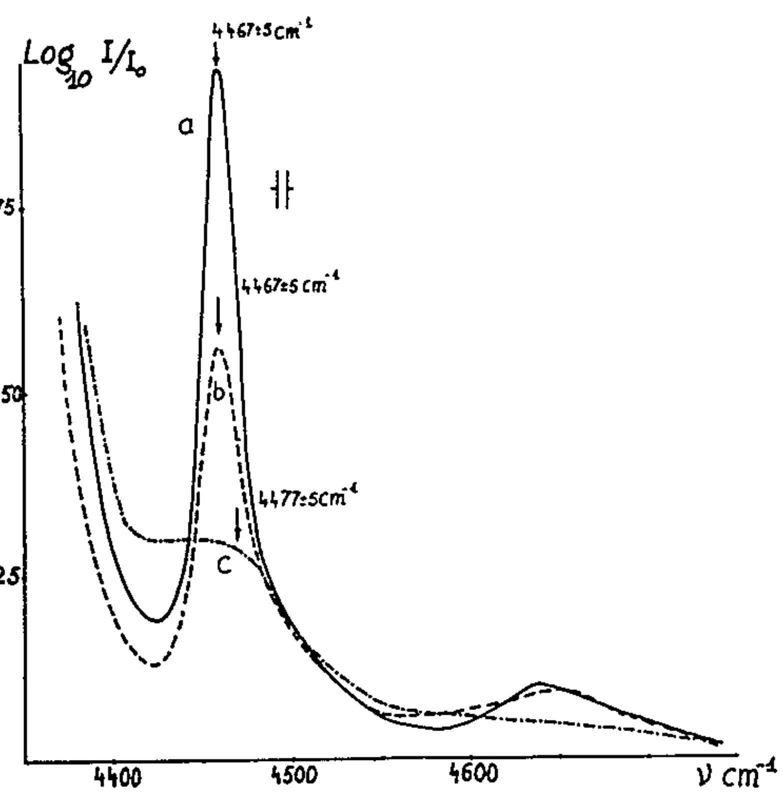



Fig. 1.

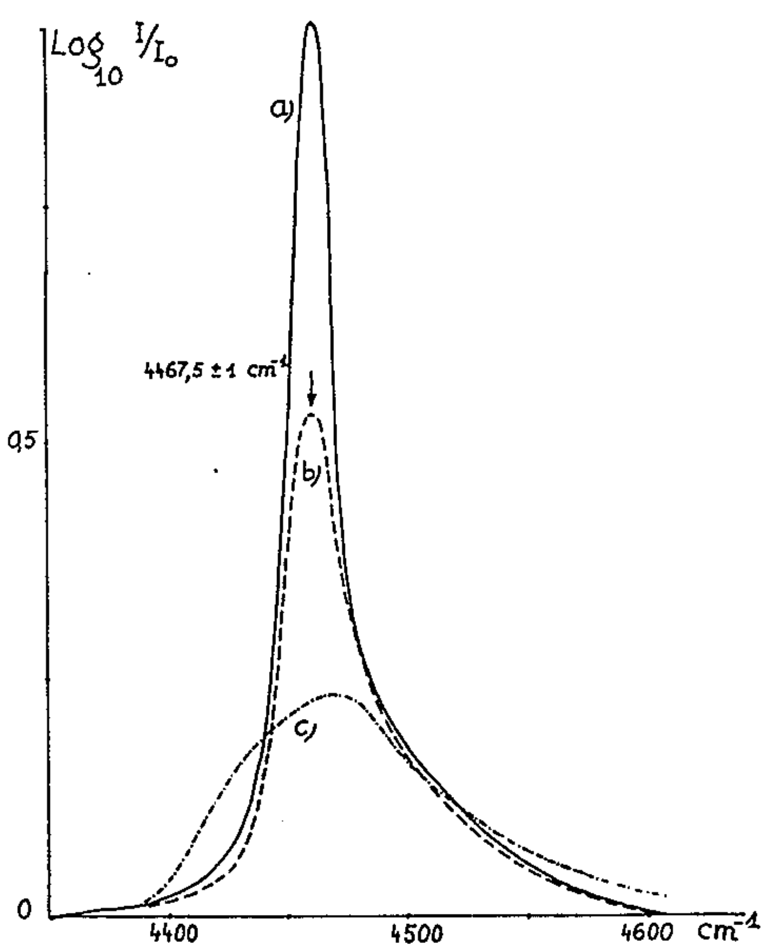



Fig. 2.

Ces spectres montrent que le chevauchement des bandes est fortement réduit aux basses températures, et il a été possible, à — 196°C, d'en extraire, avec une précision acceptable, la bande de transition simultanée. Sur la figure 2, nous avons représenté cette bande, dans les trois phases gazeuses (*c*), liquide (*b*) et solide (*a*) de la solution. Une analyse de profil de bande, effectuée avec une résolution spectrale de 0,5 $cm^{-1}$, n'a permis de déceler aucune structure fine. Le spectre se compose essentiellement d'une bande centrale relativement fine, de largeur apparente à mi-hauteur de 35 $cm^{-1}$ à — 196°C dans la solution liquide et de 25 $cm^{-1}$ dans la solution solide. La base est très dissymétrique, s'étendant davantage du côté haute fréquence. On sait [(3), (4)] qu'une bande induite présente, en général, une structure centrale (branche Q), accompagnée de chaque côté de deux branches P et R, dues aux transitions rotationnelles et translationnelles. Ces dernières, contrairement à ce que l'on observe sur les spectres induits de $H_2$, apparaissent dans le

cas présent peu intenses et mal séparées de la branche Q (basse température, molécules lourdes). Elles sont ainsi responsables de l'élargissement de la base de la bande ainsi que de sa dissymétrie à basse température (les structures d'addition se trouvent plus favorisées que les structures de soustraction aux basses températures).

Le maximum de la bande (branche Q), qui correspond à la fréquence de transition simultanée $\nu_{CO} + \nu_{N_2}$, se place à 4 467,5 ± 1 $cm^{-1}$, à — 196°C, dans la phase liquide, avec un déplacement de 6,5 $cm^{-1}$ vers les faibles fréquences par rapport à la fréquence non perturbée de la transition simultanée (fréquence non perturbée de CO, 2 143 $cm^{-1}$ + fréquence non perturbée de $N_2$, 2 331 $cm^{-1}$) : 4 474 $cm^{-1}$ contre 4 467,5 $cm^{-1}$. Ce résultat semble normal, car nous sommes dans la phase liquide à basse température, où les fréquences vibrationnelles individuelles de chaque molécule sont déplacées par le potentiel d'interaction.

L'intensité de bande, très imprécise à la température ambiante, a pu être mesurée avec une précision meilleure que 10 % aux basses températures. L'intensité intégrée est pratiquement proportionnelle au produit des densités partielles $\rho$. Nous relevons les valeurs suivantes pour le coefficient de bande K (intensité rapportée à l'unité amagat de densité relative de chaque gaz et exprimée en $cm^{-2}.am^{-2}$) :

$K = 1,1.10^{-5}$ (très imprécis) à + 23 °C en phase gazeuse
$= 1,36.10^{-5}$ (très imprécis) — 95 °C » »
$= 1,56.10^{-5} \pm 0,15.10^{-5}$ à — 155 °C en phase liquide
$= 1,56.10^{-5} \pm 0,15.10^{-5}$ — 196 °C » »
$= 1,37.10^{-5} \pm 0,20.10^{-5}$ — 196 °C en phase solide.

Nous retenons donc la valeur expérimentale $K = 1,56.10^{-5}$ $cm^{-2}.am^{-2}$, qui est celle de la solution liquide à — 196°C, cas où l'on connaît le mieux la densité et où la surface intégrée se mesure avec le plus de précision.

L'effet de la température sur le coefficient de bande, que nous avons tenté de mettre en évidence dans une expérience à densités constantes, n'a pu être dégagé à cause de la marge importante d'erreur des mesures d'intensité.

*Discussion.* — Pour calculer la valeur théorique du coefficient de bande K, nous utilisons la formule donnée par Galatry dans son étude théorique, que nous ne pouvons reproduire ici faute de place ([1]). Cette formule a été établie en se basant uniquement sur les interactions électrostatiques (induction dipolaire due aux moments dipolaires et quadrupolaires permanents), les interactions de recouvrement étant négligées. En plus, on ne considère que les chocs binaires et de ce fait, la formule n'est, en principe applicable que jusqu'à des densités ne dépassant pas 200 amagats environ. Nous nous trouvons donc, dans le cas présent, assez loin des conditions de validité de la formule, et nous nous contentons simplement

d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient de bande. Dans le calcul, nous avons adopté, pour les différentes grandeurs moléculaires, les valeurs trouvées dans la littérature. Seuls $Q'_{CO}$ et $Q'_{N_2}$ ne sont pas connus expérimentalement. Nous avons admis arbitrairement la valeur commune $0,8.10^{-18}$ C. G. S., qui est la valeur théorique adoptée par James et Coolidge pour $H_2$ (5). Le calcul donne la valeur

$$K_{\text{théor}} = 1,60.10^{-5}\ \text{cm}^{-2}.\ \text{am}^{-2},$$

dans laquelle : $1,578.10^{-5}$ représente la contribution des moments dipolaires permanents et $0,019.10^{-5}$, celle des moments quadrupolaires permanents.

On voit ainsi la contribution négligeable des termes en $Q'_{CO}$ et $Q'_{N_2}$, ce qui justifie le choix quelque peu arbitraire de leur valeur.

Nous retrouvons donc l'ordre de grandeur expérimental, bien que l'évaluation théorique ne fût pas adaptée à l'état liquide. Nous pouvons conclure que les interactions électrostatiques, seules considérées dans la théorie, contribuent pour une large part dans l'intensité induite. On peut penser par ailleurs que les chocs binaires, qui sont aussi les seuls considérés dans la théorie, continuent à jouer un rôle important, même en milieu dense, dans ce phénomène de transition simultanée qui correspond au couplage de deux molécules.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) L. Galatry, *J. Rech. C. N. R. S.*, 10, 1959, p. 43.
(2) J. P. Colpa et J. A. A. Ketelaar, *Physica*, 24, 1958, p. 1035.
(3) W. F. J. Hare et H. L. Welsh, *Can. J. Phys.*, 36, 1958, p. 88.
(4) R. P. H. Rettschnick, *Thèse*, Amsterdam, 1962.
(5) H. M. James et A. S. Coolidge, *Ast. Phys. J.*, 87, 1938, p. 438.

*(Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la réaction de la vapeur de phosphore avec l'oxygène atomique; observation de nouvelles émissions du radical* PO. Note (*) de MM. **Henri Guenebaut**, **Claude Couet** et Mlle **Dominique Houlon**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction ($P_4$ + O) se caractérise par une luminescence jaune pâle très intense et une formation importante d'ozone. Spectroscopiquement on y observe : un fond continu intense de 3 800 à 8 000 Å, les émissions des systèmes β et γ de PO. Dans le domaine d'émission du système γ de PO, 26 nouvelles bandes sont signalées; elles ne semblent pas pouvoir s'intégrer dans ce système, mais paraissent néanmoins avoir pour origine une transition du type X → $^2\Pi$ du radical PO.

Observations générales. — Il est bien connu [1] que l'oxygène moléculaire donne lieu avec la vapeur de phosphore à l'apparition d'une faible luminescence verte.

La dissociation de l'oxygène moléculaire entraîne une augmentation considérable de la luminosité de la flamme qui prend alors une coloration jaune pâle.

Un produit blanc, déliquescent et en grande majorité soluble dans l'eau se dépose sur les parois de la chambre à réaction. Nous pensons, en accord avec les observations de Miller [2], Dainton et Kimberley [3] sur la réaction $P_4 + O_2$, qu'il est constitué par un mélange d'oxydes de phosphore où $P_2O_5$ prédomine. On note également la présence d'un dépôt coloré moins abondant, vraisemblablement constitué de phosphore rouge.

Signalons enfin que la réaction se caractérise par une formation importante d'ozone.

Observations spectroscopiques. — En dehors de la bande (0, 0) de OH à 3 064 Å et de quelques très faibles émissions non encore identifiées à 2 896, 2 970,1, 2 994,4, 3 014,8 et 3 032,8 Å, on note :

— l'absence de raies de P, des bandes de $P_2$ et de $O_2$;

— la présence d'un fond continu se prolongeant de 3 800 à 8 000 Å environ, des émissions très étendues des systèmes β et γ de PO vers 3 300 et 2 500 Å respectivement, ainsi qu'un certain nombre d'émissions réparties dans les séquences bien distinctes du système γ de PO.

Fond continu. — Il s'étend de 3 800 à 8 000 Å. Il est caractérisé par deux diminutions importantes d'intensité, la première entre 6 500 et 7 000 Å, la seconde entre 4 500 et 5 000 Å (spectre 1).

La partie de ce fond continu s'étendant de 5 000 à 6 500 Å est la plus intense et présente un maximum très marqué voisin de 6 000 Å.

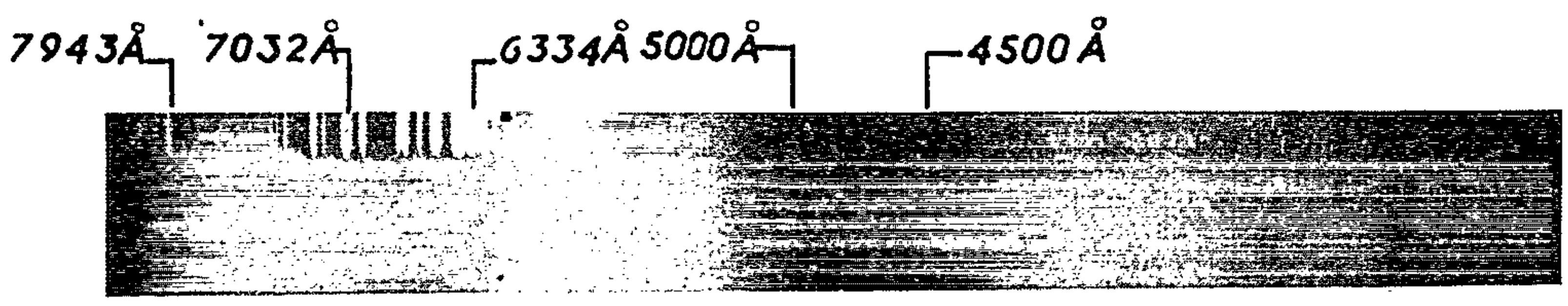
Signalons que ce fond continu semble présenter de grandes analogies avec celui observé par Emeleus [4] et Centnerszwer et Petrikaln [5] lors d'études sur la combustion du phosphore et de $P_2O_3$.

Émissions de PO. — *a. Système* β (spectre 2). — Il s'étend de 3150 à 3 640 Å. On y retrouve la plupart des émissions caractérisées par

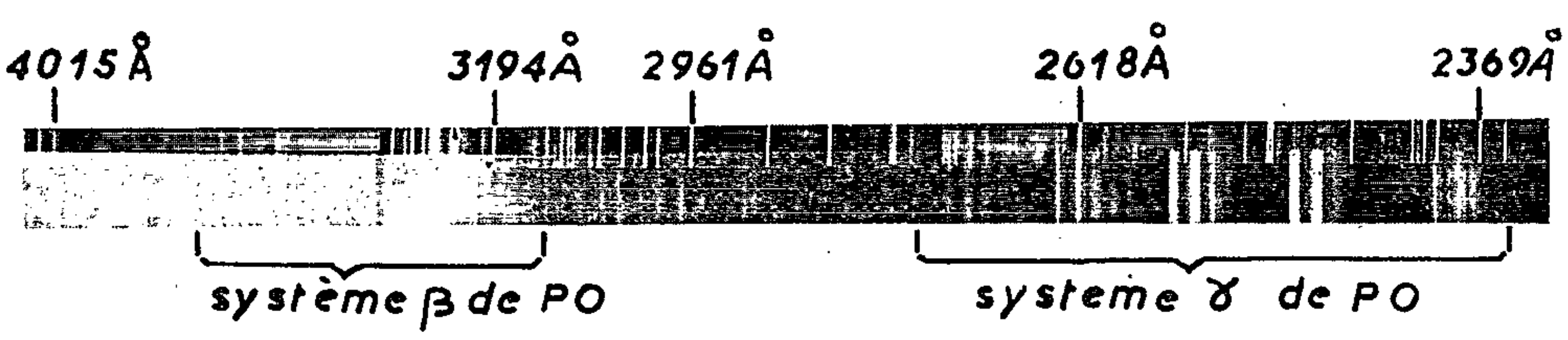
Dressler ([6]) et Singh ([7]) et attribuées aux séquences + 1, 0 et — 1 des deux sous-systèmes ($^2\Sigma$-$^2\Pi_{1/2}$) et $^2\Sigma$-$^2\Pi_{3/2}$) ainsi que les émissions récemment caractérisées par deux d'entre nous ([8]).

Toutefois, parmi les autres bandes observées, certaines semblent pouvoir être rattachées aux séquences + 1 et — 2.

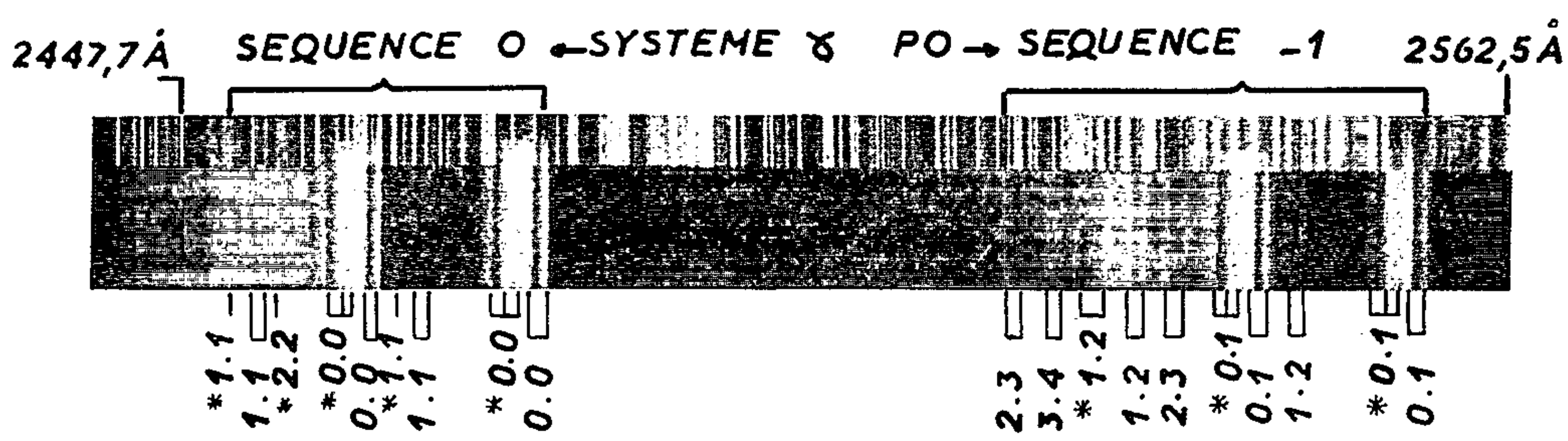
*Séquence* + 1 : (5.4) à 3 204,3* Å et à 3 181* Å; (4.3) à 3 188,2* Å et à 3 165* Å; (3.2) à 3 173,4* Å et à 3 150* Å.




SPECTRE 1




SPECTRE 2




* NOUVELLES EMISSIONS SPECTRE 3

*Séquence* — 2 : (4.6) à 3 563,2* Å et à 3 590,5 Å; (5.7) à 3 575,3 Å et à 3 604,2 Å; (6.8) à 3 595,5 Å et à 3 623,2 Å; (7.9) à 3 613,8 Å et à 3 642,5 Å.

Les bandes marquées d'un astérisque avaient déjà été signalées par Ramanadham, Ramachandra Rao et Ramasastry ([9]), mais n'avaient pas été reclassées à partir des nouvelles données de Singh ([7]).

*b. Système* γ (spectres 2 et 3). — On y observe la plupart des bandes mises en évidence par Ghosh et Ball ([10]) et par S. Rao ([11]), s'étendant de 2 746 à 2 280 Å et appartenant aux séquences — 3, — 2, — 1, 0, + 1 et + 2.

*c. Nouvelles émissions* (spectre 3). — Parmi les bandes des différentes séquences du système $\gamma$ de PO, assez étroitement mêlées et d'une manière régulière à ces émissions, un certain nombre de nouvelles bandes ont été observées; sous la dispersion moyenne de 10 Å/mm sous laquelle elles ont été enregistrées, elles semblent dégradées vers l'ultraviolet comme pour le système $\gamma$ de PO.

Leurs longueurs d'onde respectives sont indiquées dans le tableau I et les positions de celles qui se localisent au voisinage des séquences 0 et — 1 les plus intenses du système $\gamma$ de PO, sont caractérisées par un astérisque sur le spectre 3.

TABLEAU I.

| $\lambda$ (Å air). | $\nu$ ($cm^{-1}$ vide). | $v'-v''$. | $\lambda$ (Å air). | $\nu$ ($cm^{-1}$ vide). | $v'-v''$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 632,3 | 37 980 | 0-2 $P_2$ | 2 474,4 | 40 401 | 0-0 $P_2$ |
| 2 616,7 | 38 204 | 0-2 $P_1$ | 2 472,9 | 40 426 | 0-0 $Q_2$ |
| 2 603,8 | 38 393 | 1-3 $P_1$ | 2 465,0 | 40 555 | 1-1 $P_2$ |
| 2 601,0 | 38 430 | 1-3 $Q_1$ | 2 461,5 | 40 612 | 0-0 $P'_1$ sat |
| 2 552,0 | 39 172 | 0-1 $P'_2$ sat | 2 460,5 | 40 629 | 0-0 $P_1$ |
| 2 551,3 | 39 184 | 0-1 $P_2$ | 2 459,2 | 40 651 | 0-0 $Q_1$ |
| 2 549,7 | 39 208 | 0-1 $Q_2$ | 2 455,4 | 40 714 | 2-2 $P_2$ |
| 2 537,5 | 39 397 | 0-1 $P'_1$ sat | 2 451,3 | 40 781 | 1-1 $P_1$ |
| 2 536,7 | 39 409 | 0-1 $P_1$ | 2 393,3 | 41 769 | 1-0 $P_2$ |
| 2 535,2 | 39 432 | 0-1 $Q_1$ | 2 391,0 | 41 810 | 1-0 $Q_2$ |
| 2 525,7 | 39 581 | 1-2 $P_1$ | 2 384,5 | 41 920 | 2-1 $P_2$ |
| 2 523,8 | 39 610 | 1-2 $Q_1$ | 2 380,4 | 41 995 | 1-0 $P_1$ |
| 2 475,2 | 40 388 | 0-0 $P'_2$ sat | 2 378,5 | 42 030 | 1-0 $Q_1$ |

Les situations de ces têtes de bande ne permettent pas leur intégration dans les deux sous-systèmes ($^2\Sigma$-$^2\Pi_{1/2}$) et ($^2\Sigma$-$^2\Pi_{3/2}$) du système $\gamma$ de PO. Il nous semble néanmoins possible d'en attribuer l'origine à une transition électronique du radical PO du type X → $^2\Pi$, l'état $^2\Pi$ fondamental correspondant au cas *a* de Hund.

TABLEAU II.

| v' \ v'' | 0 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 40 629 | 39 409 | 38 204 | |
| 1 | 41 995 | 40 781 | 39 581 | 38 393 |
| 2 | | | | |

Système X-$^2\Pi_{1/2}$

| v' \ v'' | 0 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 40 401 | 39 184 | 37 980 | |
| 1 | 41 769 | 40 555 | | |
| 2 | | 41 920 | 40 714 | |

Système X-$^2\Pi_{3/2}$

En effet, les têtes observées sont susceptibles d'être groupées deux à deux avec, dans les différents groupes, des écarts de nombres d'onde sensiblement constants et voisins de 224 $cm^{-1}$. Cet écart correspond préci-

sément à la séparation entre les états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ observée pour les deux systèmes $\beta$ et $\gamma$ de PO [(7) et (11)].

Nous avons ainsi été amenés à classer les nouvelles têtes observées en un certain nombre de bandes et à leur attribuer les caractéristiques vibrationnelles et rotationnelles mises en évidence sur le tableau I.

Chaque bande serait caractérisée par six têtes plus ou moins apparentes des deux sous-systèmes $X \to {}^2\Pi_{1/2}$ et $X \to {}^2\Pi_{3/2}$; deux têtes correspondraient aux composantes $P_1$ et $P_2$ de la branche P, deux autres aux composantes $Q_1$ et $Q_2$ de la branche Q, les deux dernières enfin, qui n'apparaissent que pour les bandes intenses, pourraient correspondre à deux branches satellites des composantes $P_1$ et $P_2$.

Notons cependant que, d'après notre classification, les têtes P seraient anormalement plus intenses que les têtes Q correspondantes.

La classification en schéma vibrationnel de ces nouvelles bandes (tableau II), établie principalement à partir des têtes P les plus nombreuses et qui présentent par rapport aux têtes Q correspondantes un écart sensiblement constant voisin de 27 $cm^{-1}$, conduit aux $\Delta G$ moyens et, par suite, aux constantes de vibration suivantes :

| | $\Delta G_{1/2}$. | $\Delta G_{3/2}$. | $\Delta G_{5/2}$. | $\omega_e$. | $\omega_e x_e$. |
|---|---|---|---|---|---|
| État supérieur X ......... | 1 370,8 | 1 365 | – | 1 376,6 | 3,9 |
| » inférieur $^2\Pi$ ......... | 1 216,2 | 1 203,7 | 1 188 | 1 230,3 | 7,05 |

Les valeurs de $\omega''_e$ et $\omega''_e x''_e$ sont peu différentes de celles calculées par Singh et Rao [(7) et (11)] pour les deux systèmes $\beta$ et $\gamma$ de PO.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) GEUTER, *Z. Wiss. Phot.*, 5, 1907, p. 1.
(2) MILLER, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 1829.
(3) DAINTON et KIMBERLEY, *Trans. Far. Soc.*, 46, 1950, p. 629.
(4) EMELEUS, *J. Chem. Soc.*, London, 127, 1925, p. 1362.
(5) CENTNERSZWER et PETRIKALN, *Z. physik. Chem.*, 80, 1912, p. 235.
(6) DRESSLER, *Helv. Phys. Acta*, 28, 1955, p. 563.
(7) SINGH, *Canad. J. Phys.*, 37, 1959, p. 136.
(8) H. GUENEBAUT, B. PASCAT, C. COUET et L. MARSIGNY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 135.
(9) RAMANADHAM, RAO et RAMASASTRY, *Indian J. Phys.*, 29, 1946, p. 161.
(10) GHOSH et BALL, *Z. Phys.*, 71, 1931, p. 362.
(11) K. S. RAO, *Canad. J. Phys.*, 36, 1958, p. 1526.

*(Laboratoire de Chimie générale II,*
*Faculté des Sciences de Reims, 26, rue Simon, Reims, Marne.)*

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Action d'une onde de choc sur un solide poreux.* Note (*) de M. **Jacques Thouvenin**, présentée par M. Francis Perrin.

La propagation d'une onde de choc dans un corps poreux est examinée sous l'angle de la discontinuité et de la périodicité des phénomènes associés, en liaison étroite avec le caractère granuleux du solide. Le schéma proposé est en bon accord avec l'expérience.

1. La propagation d'une onde de choc dans un solide poreux a été utilisée par plusieurs auteurs [(1), (2)] pour élargir les données sur l'équation d'état des solides. Les mesures effectuées conduisent à tracer une adiabatique dynamique distincte pour chaque état initial de la matière, de porosité définie. Il est proposé ici une interprétation différente des résultats expérimentaux obtenus par onde de choc : il s'agit de considérer le solide poreux comme ce qu'il est réellement, soit un agglomérat de grains du solide compact, séparés par des intervalles d'air, et de définir un schéma de propagation de l'onde de choc dans cet agglomérat.

2. La figure 1 donne une vue simplifiée des phénomènes physiques associés à la propagation du choc. Les grains solides sont représentés par les zones hachurées, de largeur $\lambda a$, et séparés par des intervalles vides. Le coefficient sans dimension est la *porosité* :

$$\lambda = \frac{\text{Densité du solide poreux}}{\text{Densité du solide compact}}.$$

L'onde de choc incidente se propage à la vitesse D dans le corps du grain, puis met en mouvement sa surface libre à la vitesse $u_s$. D et $u_s$ sont des

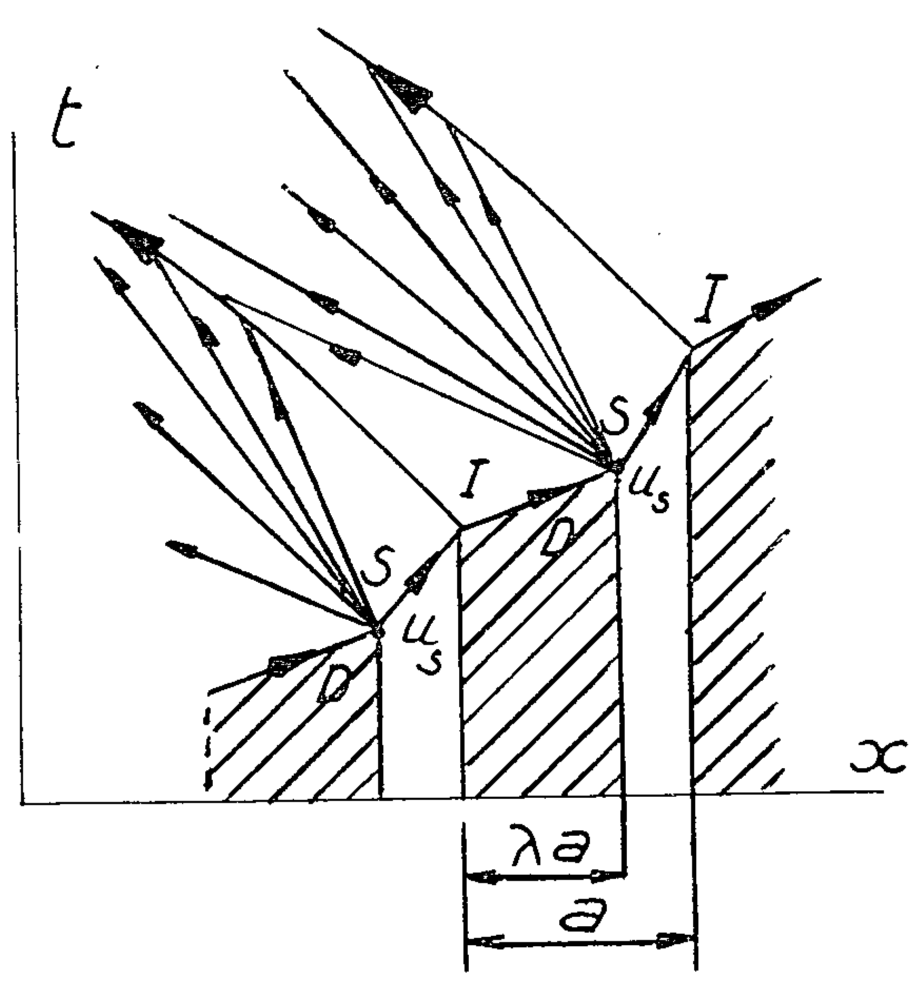



Fig. 1.

paramètres de choc du solide compact. Du point S est issu un train d'ondes de détente isentropique qui remonte le solide et le ramène à une pression nulle. A l'impact sur le grain suivant, au point I, une onde de choc est transmise dans ce dernier; sa vitesse est égale à D, puisque D et $u_s$ sont reliés de façon biunivoque. Du point I, une onde de choc est également réfléchie dans le grain incident et comprime à nouveau le solide. Ce processus

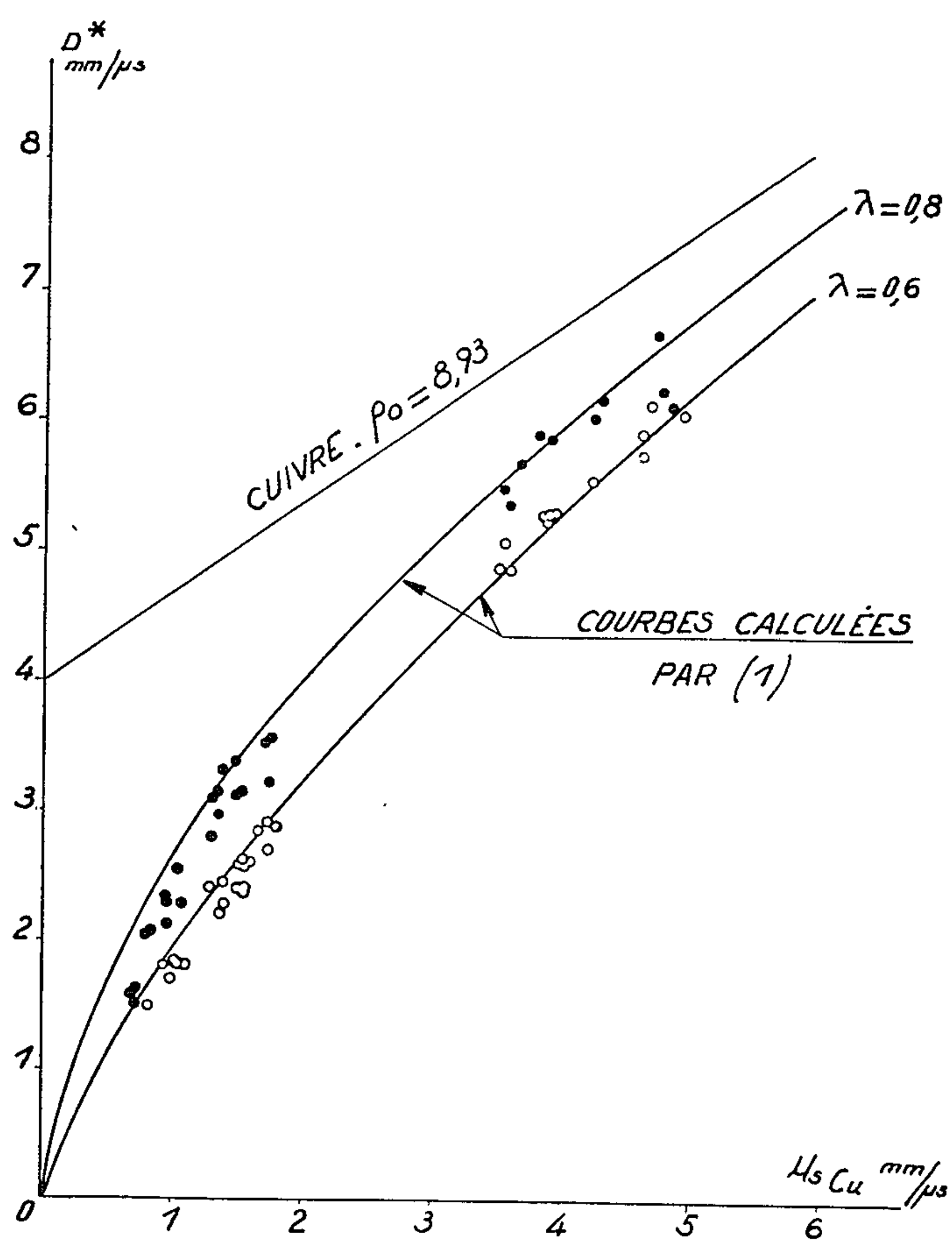



Fig. 2.

se poursuit de grain en grain, et la vitesse de propagation du front a une vitesse moyenne D* donnée par

$$\frac{1}{D^*} = \frac{\lambda}{D} + \frac{1-\lambda}{u_s}. \qquad (1)$$

La vitesse D* est un paramètre mesurable. C'est celui qui a été mesuré par les auteurs cités [(1), (2)], et interprété comme une vitesse de choc dans un solide homogène, alors qu'il représente la vitesse de propagation d'un phénomène discontinu et périodique.

Nous avons effectué la mesure de D* dans le cuivre poreux, par le procédé classique des chambres à argon (3), et comparé les valeurs mesurées à celles

calculées par la formule (1) : dans nos expériences, on mesurait non seulement D*, mais aussi la vitesse de surface libre $u_s$ d'un échantillon de cuivre compact, ce qui permet de calculer D, puisque l'équation d'état du cuivre est connue. Les résultats sont présentés sur la figure 2, pour deux valeurs de la porosité (cuivre de densité 7,14 et 5,35 g/cm³).

3. La première conséquence de ce schéma de propagation est que la vitesse de surface libre du solide poreux est égale à celle du solide compact. Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi, par des mesures sur le cuivre pour diverses valeurs de la pression de choc et de la porosité.

On peut alors décrire le schéma hydrodynamique du choc dans un corps poreux considéré comme un agglomérat de grains du solide compact. Après compression par l'onde de choc incidente, chaque élément de matière

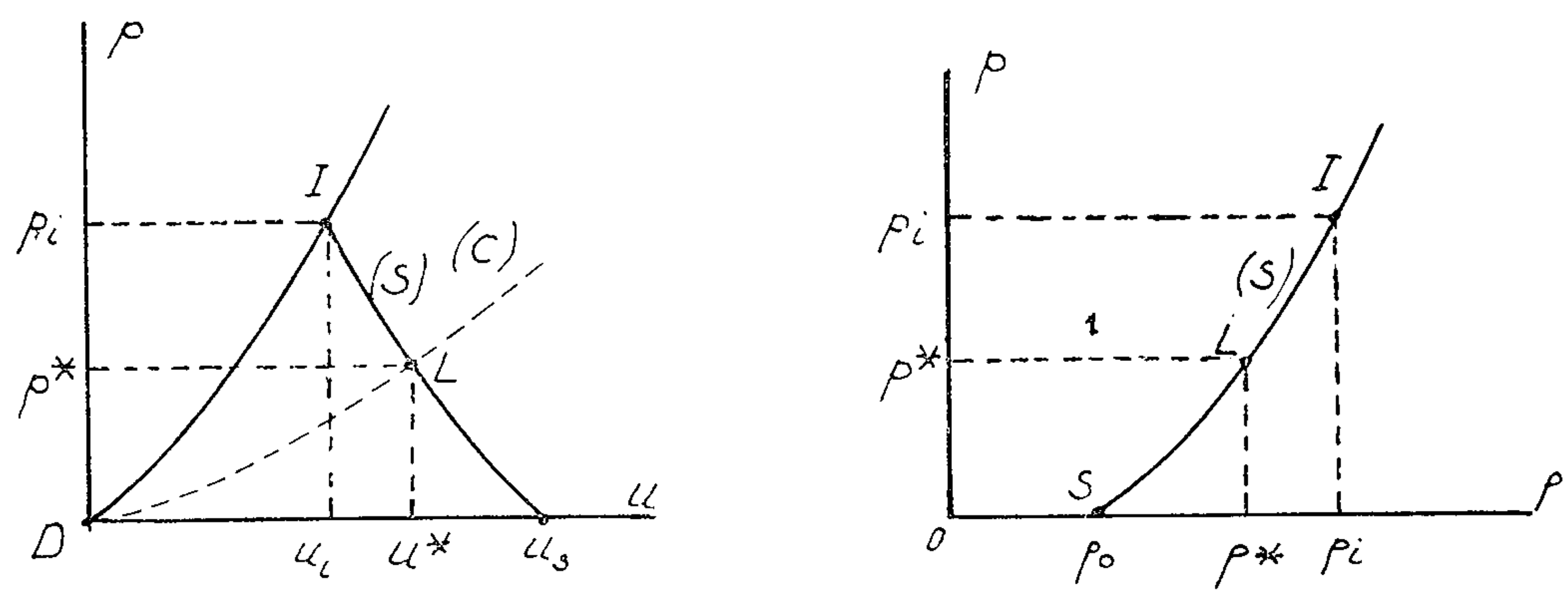



Fig. 3.

subit l'effet des ondes de détente et de choc issues respectivement des points S et I successifs (*fig.* 1). Son état hydrodynamique ($p$, $\rho$, $u$) décrit une courbe (S), qui est une isentropique du solide compact, de densité initiale $\rho_0$ (*fig.* 3). On admet, pour les chocs usuels, que le trajet IS, qui est une détente, est confondu avec le trajet SI, qui est une compression par choc.

Oscillant initialement entre les points I et S, l'état de la matière tend vers un équilibre, qu'on peut calculer en remarquant que les ondes de choc réfléchies vers l'arrière (*fig.* 1) vont plus vite que les ondes de détente qui les précèdent et moins vite que celles qui les suivent : de ce fait, l'écart de pression propagé par ces ondes de choc diminue, et elles tendent vers des ondes de compression infinitésimale. La vitesse limite des chocs réfléchis est ainsi la vitesse du son dans le milieu en équilibre et sa détermination permet le calcul des paramètres hydrodynamiques à l'équilibre ($p^*$, $\rho^*$, $u^*$).

L'état d'équilibre L n'est donc pas atteint instantanément derrière le front de l'onde incidente. Le lieu des points L, dans le diagramme ($p$, $u$) est une courbe (C) qui n'a pas la signification physique d'une polaire de

choc; dans le diagramme $(p, \rho)$, elle est confondue avec l'adiabatique dynamique du solide compact, et donc la même pour toutes les porosités.

Nous avons calculé la courbe (C) pour le cuivre poreux, et tentons de la vérifier par des mesures expérimentales directes des paramètres $p^*$ et $\rho^*$.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) K. Krupnikov, M. Brazhnick et V. Krupnikova, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 15, 1962, p. 470.

(2) T. C. Skidmore et E. Morris, *Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials*, Vienna, mai 1962, p. 173.

(3) M. H. Rice, R. G. Mc Queen et J. M. Walsh, *Solid State Physics*, Academic Press, New-York, 6, 1958, p. 1.

(C. E. A., 33, *rue de la Fédération, Paris*, 15e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Les instabilités des modes magnétostatiques à 9 270 MHz dans un disque de grenat de fer et d'yttrium.* Note (*) de MM. **Robert Guermeur, Jacques Joffrin, Alain Levelut** et **Jean Penné**, présentée par M. Jean Laval.

Les instabilités des modes magnétostatiques dans un cristal de grenat, de fer et d'yttrium sont mises en évidence par le changement de forme et de position des raies d'énergie de radiofréquence absorbée lorsque le sens de variation du champ magnétique extérieur est changé.

Nous avons procédé à l'observation du spectre de résonance ferromagnétique d'un disque de grenat de fer et d'yttrium (en abrégé : YIG) placé dans un champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$ perpendiculaire à son plan pour différentes valeurs de la puissance incidente.

Le disque de YIG utilisé a les dimensions suivantes : rayon, 1,9 mm; épaisseur, 0,25 mm. Il est disposé dans une cavité ré-entrante, de telle façon que les lignes du champ magnétique de radiofréquence soient des cercles concentriques au disque.

La fréquence de l'onde électromagnétique incidente, émise en permanence, est $f_0 = 9\,270$ MHz. Nous avons observé les modes de Walker [1] (raies d'énergie absorbée) pour des valeurs de $\vec{H}_0$ comprises entre 4 510 et 5 050 Oe, à température ordinaire.

*Résultats expérimentaux.* — Les photographies 1 à 7 représentent la même raie « magnétostatique » observée pour les mêmes vitesses de balayage de l'oscilloscope (1 cm.s$^{-1}$) et du champ $H_0$. Mais, d'une part, le champ décroît pour les photos 1, 3, 5 tandis qu'il croît pour les photos 2, 4, 6; et, d'autre part, la puissance de radiofréquence incidente est respectivement $p = 7,5$ mW pour les photos 1 et 2, 75 mW pour les photos 3 et 4 et 750 mW pour les photos 5 et 6. Enfin, sur la photo 7, les raies correspondant aux deux sens de variation sont superposées pour une forte valeur de $p$.

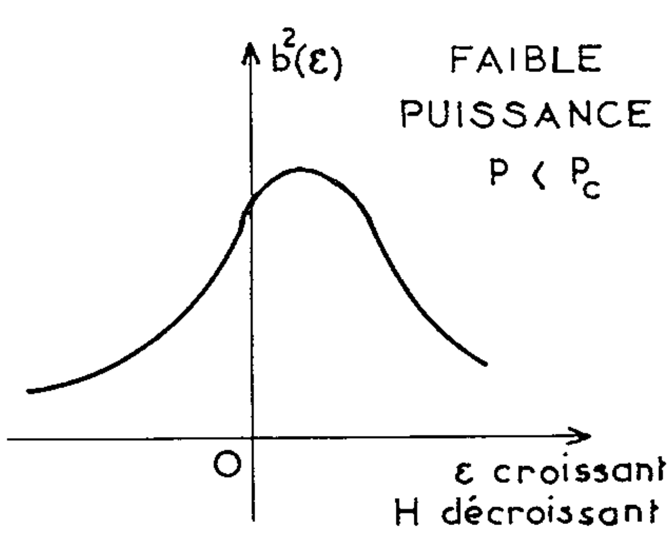


Fig. 1.

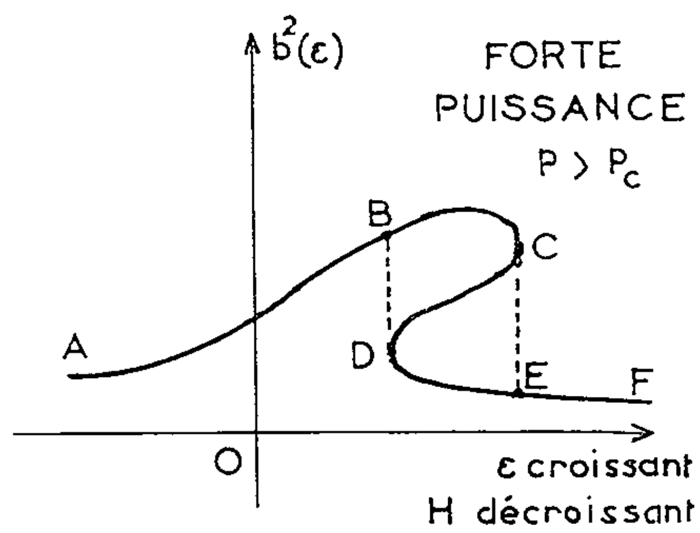


Fig. 2.

Pour les faibles puissances, la position et la forme de chaque raie observée dépendent peu du sens de variation du champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$. Toutefois, même pour $p = 7,5$ mW, la largeur de la raie parcourue en champ magnétique décroissant est de 30 % supérieure à celle observée en champ croissant; elle est d'environ 2 Oe (photos 1 et 2).

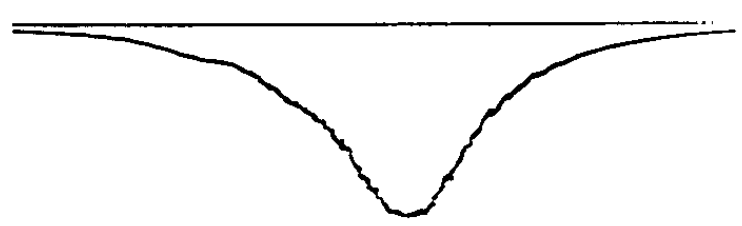


Photo 1.

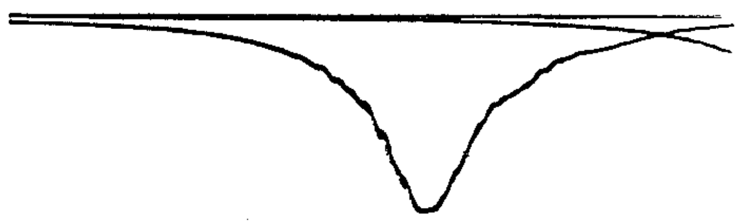


Photo 2.

Photo 1 : $p = 7,5$ mW, H décroissant.
Photo 2 : $p = 7,5$ mW, H croissant.

En augmentant la puissance, l'allure de la raie se modifie profondément. A champ magnétique $\vec{H}_0$ décroissant, sa largeur augmente considérablement (photo 3) jusqu'à dépasser 130 Oe (photo 5) et elle se termine par une chute rapide de la puissance absorbée, mettant ainsi en évidence le passage d'un état stable à un autre, le temps de passage étant de l'ordre de grandeur de 0,1 s; dans ce cas, si nous arrêtons la décroissance du champ magnétique $H_0$ avant d'atteindre le sommet de la raie et si nous inversons alors son sens de variation, l'absorption d'énergie reprend exactement les valeurs qu'elle avait prises pendant que $H_0$ diminuait. A champ magnétique $H_0$ croissant, au contraire, la raie devient de plus en plus étroite; elle est entièrement parcourue en moins de 0,5 s et ceci



Photo 3.



Photo 4.

Photo 3 : $p = 75$ mW, H décroissant.
Photo 4 : $p = 75$ mW, H croissant.

quelle que soit la vitesse de variation de $H_0$, du moins en première approximation (photos 4 et 6).

Tous ces phénomènes s'expliquent bien en prenant comme modèle mécanique du système l'oscillateur anharmonique forcé dont l'équation du mouvement est

$$\ddot{x} + 2\lambda\dot{x} + \omega_0^2 x = \Gamma \cos\omega t - \alpha x^2 - \beta x^3. \tag{1}$$

La fréquence propre des oscillations est modifiée; nous posons

$$\omega_{\text{rés}} = \omega_0 + q b^2 \tag{2}$$

et

$$\omega = \omega_0 + \varepsilon. \tag{3}$$

L'amplitude $b$ des oscillations est donnée en fonction de la pulsation $\omega$, donc de $\varepsilon$, par une équation du troisième degré ([2]) qui peut avoir, dans un certain domaine, trois racines réelles. En particulier, il existe une valeur $\Gamma_c$ de $\Gamma$ (d'où une valeur $p_c$ de la puissance incidente) telle que la courbe $b(\varepsilon)$ possède un point d'inflexion à tangente verticale. Pour $\Gamma \leqslant \Gamma_c$ (ou $p \leqslant p_c$), la courbe est à peu près symétrique par rapport à l'axe des ordonnées. Pour $\Gamma > \Gamma_c$ (ou $p > p_c$), elle devient « surplomblante »; l'arc CD correspond à des états dynamiques instables (voir *fig.* 1 et 2).

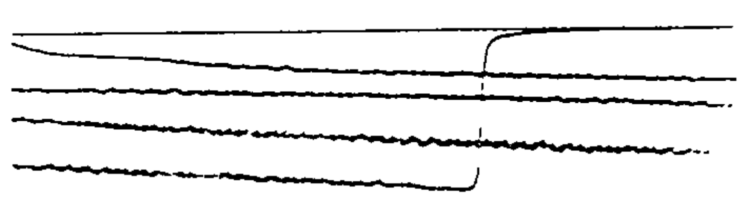


Photo 5.

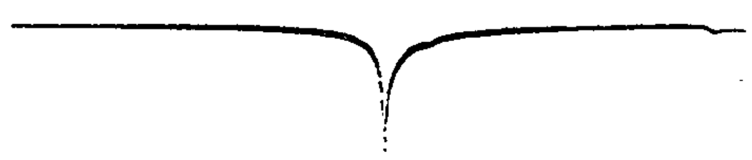


Photo 6.

Photo 5 : $p$ = 750 mW, H décroissant.
Photo 6 : $p$ = 750 mW, H croissant.

Remarquons l'analogie de la formule (2) avec la relation donnant la pulsation du mode uniforme au centre du disque de YIG :

$$\omega_{\text{rés}} = \gamma(H_0 - 4\pi M_z) = \gamma(H_0 - 4\pi M\cos\theta) \simeq \gamma(H_0 - 4\pi M) + 2\pi\gamma M\theta^2 = \omega_0 + 2\pi\gamma M\theta^2, \tag{4}$$

$\theta$ étant l'angle, supposé petit, de l'aimantation $\vec{M}$ avec le champ $\vec{H}_0$ dans son mouvement de précession autour de ce dernier ([3]). Quand $\vec{H}_0$ décroît à partir d'une forte valeur, $\theta$ et, par suite, l'absorption augmenteront; quand le point C est atteint, cette dernière parcourt rapidement l'arc CDE, puis elle décroît avec $H_0$; ceci explique l'aspect des photos 3 et 5.

Quand $H_0$ croît à partir d'une faible valeur, l'absorption augmente jusqu'au point D, puis parcourt rapidement l'arc DCB, ce qui explique l'allure des photos 4 et 6 et l'égalité des deux maximums de la photo 7. De plus, la photo 7 donne une idée de la distance des points D et C.



Photo 7 : $p = \sim 250$ mW, H croissant et décroissant.

*Interprétation des résultats.* — L'étude théorique des phénomènes de saturation et d'instabilité dans les matériaux ferromagnétiques a été développée par Suhl ([4]). Ils sont dus au couplage par interaction dipolaire entre les modes magnétostatiques et les ondes de spin progressives pilotées par des vecteurs d'onde $\vec{k} \neq 0$.

Dans le cas du disque de YIG, nous pouvons représenter sur le même diagramme les courbes de dispersion $\omega = \omega(\vec{k})$ et les modes magnétostatiques. Dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire au disque, leurs positions respectives laissent comme seule possibilité d'interaction un processus où deux quanta d'énergie $h\omega$ sont cédés à deux ondes de spin de même énergie $\hbar\omega$ et de vecteurs d'onde $\vec{k}$ et $-\vec{k}$.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) L. R. Walker, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 318.
(2) L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique*, Moscou, 1960, p. 125.
(3) M. T. Weiss, *Phys. Rev. Lett.*, 1, 1958, p. 239.
(4) H. Suhl, *Phys. Chem. Solids*, 1, 1956, p. 209.

(*Laboratoire de Physique théorique du Collège de France.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Influence d'une contrainte électrique ou lumineuse sur la transparence de certains verres de couleur.* Note (*) de MM. **Georges Bret** et **François Gires**, présentée par M. Maurice Ponte.

La transparence de certains verres colorés croît avec l'intensité de la lumière laser qui les traverse. Cet effet réversible et instantané pourrait dépendre du champ électrique de l'onde lumineuse. Un champ électrique statique modifie la transmission optique de ces mêmes verres.

Les sources lumineuses extrêmement puissantes que constituent les lasers déclenchés ont permis de mettre en évidence certains effets optiques non linéaires dans les milieux transparents [doublement et triplement de fréquence ([1]), biréfringence provoquée ([2]), etc.]. Nous avons constaté expérimentalement que certains verres colorés ont une transparence à 6 943 Å qui dépend fortement de l'intensité de la lumière laser utilisée pour la mesure.

La figure 1 décrit le dispositif expérimental, $A_2$ et $A_3$ permettant d'ajuster les intensités, incidente ($I_i$) et transmise ($I_t$). La courbe résume les résultats obtenus sur un échantillon de verre RG 10 Schott de 3 mm d'épaisseur. La transmission $I_t/I_i$ qui était de 0,002 pour les faibles intensités, croît jusqu'à 0,5 pour les plus grandes puissances disponibles ($10^7$ W/cm$^2$ soit un champ électrique moyen de 60 000 V/cm).

La dispersion des résultats, trop grande pour être entièrement explicable par les erreurs expérimentales, nous conduit à penser que l'effet fait intervenir le champ électrique de l'onde lumineuse à une puissance différente de 2. Le nombre de modes et l'intensité caractéristique de chacun d'eux changeant d'une impulsion à l'autre, le champ électrique résultant peut être très différent pour deux éclairs de même puissance. Cet effet de champ expliquerait aussi que le matériau retrouve ses propriétés initiales aussitôt après le passage de l'onde laser.

Faute de parvenir, pour l'instant, à éclaircir ce point, nous avons cherché l'influence d'un champ électrique statique sur la transparence de ces verres.

Si $I_i$ est l'intensité lumineuse incidente, l'intensité transmise $I_t$ sera

$$I_t = I_i \exp - \alpha_{(\lambda)} l,$$

$l$ étant l'épaisseur de l'échantillon. Dans la région intéressante, $\alpha_{(\lambda)}$ est une fonction rapidement décroissante de la longueur d'onde (*fig.* 2), et dépend aussi fortement de la température $[(1/\alpha)\,(d\alpha/dT) = 2.10^{-2}]$.

Nous avons appliqué à l'aide d'électrodes liquides un champ électrique statique longitudinal sur divers échantillons de verres (*fig.* 3). La transparence de certains de ces verres se trouve modifiée pendant l'application du champ électrique puis retrouve sa valeur initiale après suppression de la contrainte électrique.

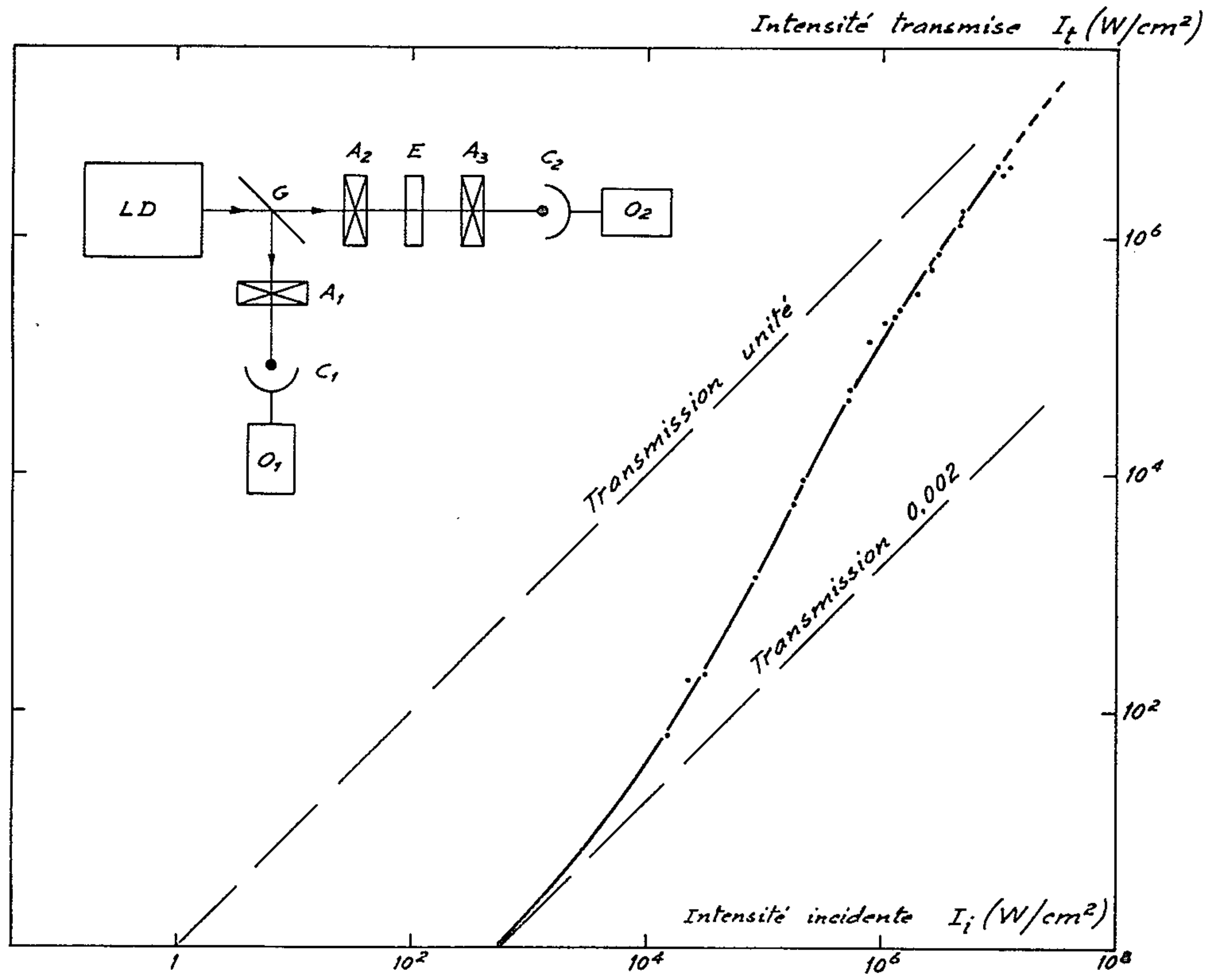



Fig. 1.

LD, laser déclenché; G, glace sans tain; $A_1$, $A_2$, $A_3$, atténuateurs étalonnés; $C_1$, $C_2$, cellules ITT-FW 114; $O_1$, $O_2$, oscillographes.

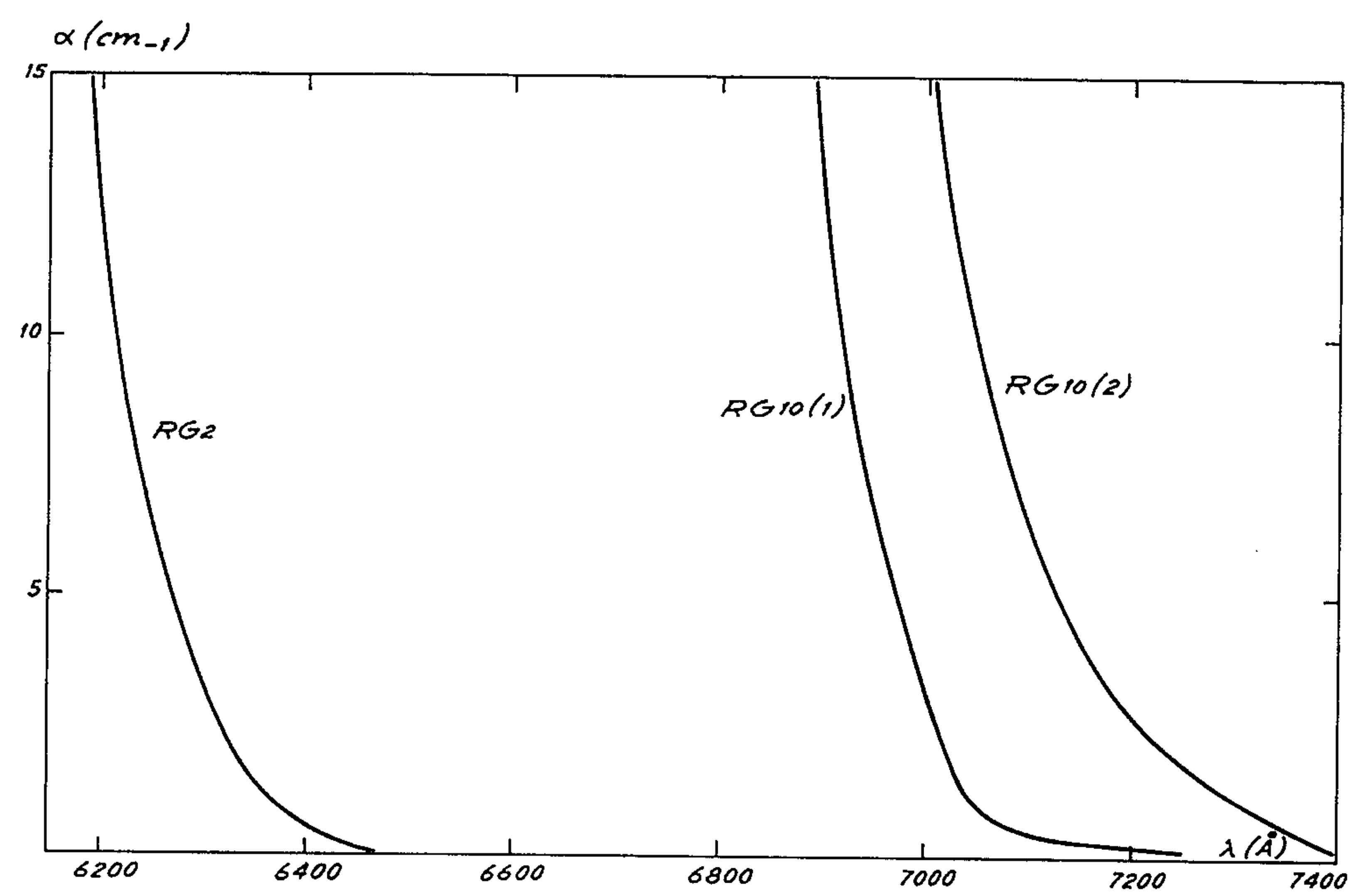



Fig. 2.

La figure 3 indique les variations de $\alpha_E$ (valeur que prend $\alpha$ sous l'influence d'un champ électrique longitudinal E) en fonction de la longueur d'onde. On remarque que les deux échantillons de verre RG 10 de même épaisseur ont des propriétés très différentes. Ainsi l'échantillon RG 10 [1] voit sa transparence augmentée par l'application d'un champ électrique pour les longueurs d'onde inférieures à 6 925 Å alors que l'effet inverse se produit pour $\lambda > 6\,925$ Å.

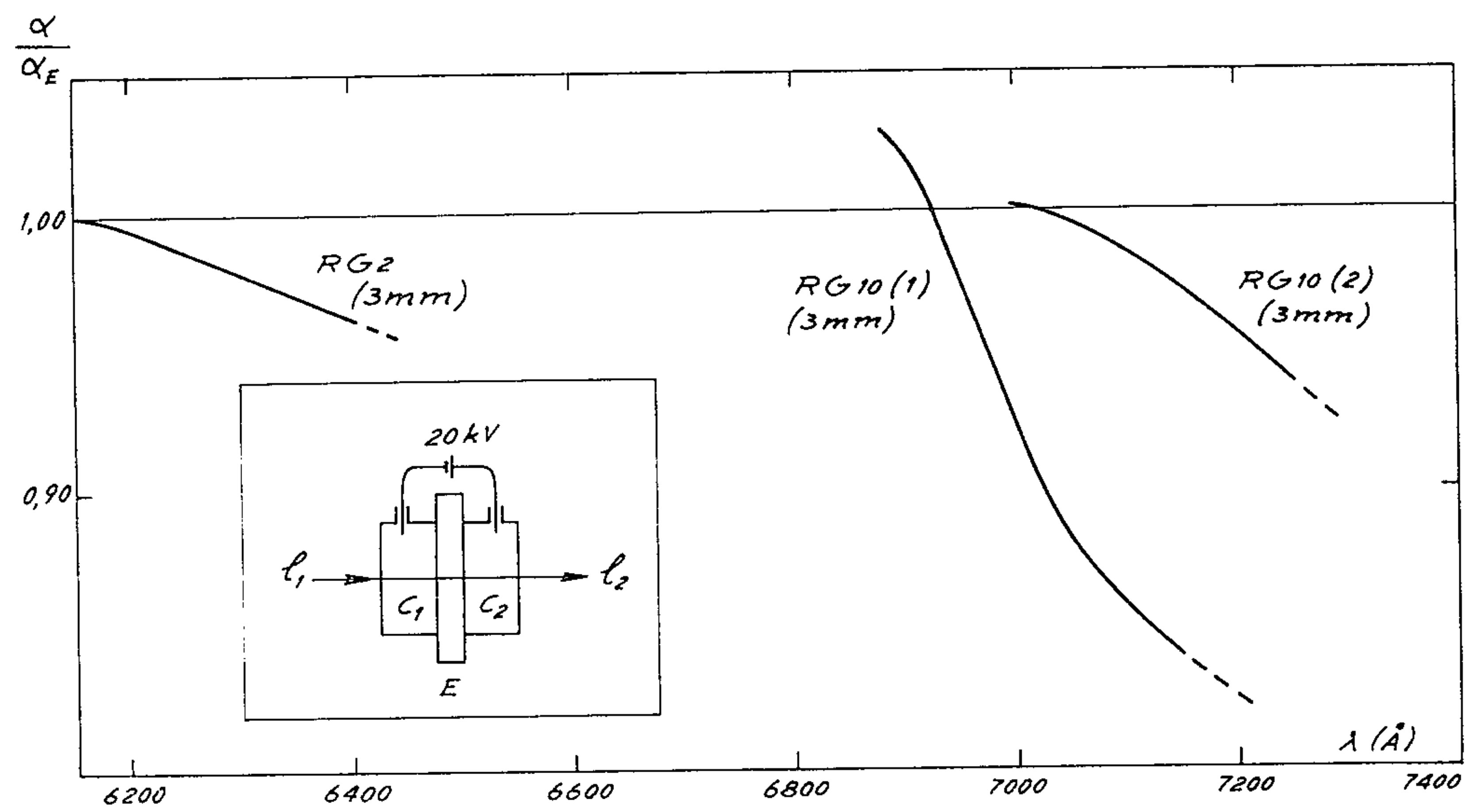



Fig. 3.

$l_1$, $l_2$, faisceau lumineux de mesure; $C_1$, $C_2$, cuves remplies d'électrolyte; E, échantillon (épaisseur 3 mm).

Dans le domaine de champ électrique utilisé, nous trouvons pour RG 10 [1] :

$$\frac{\alpha - \alpha_E}{\alpha} = k E^{\frac{3}{2}}.$$

Cette dépendance de l'effet en fonction de la puissance 3/2 du champ électrique nous fait rapprocher cet effet de la variation de la bande interdite des semi-conducteurs (3).

*En conclusion*, nous devons remarquer que l'application d'un champ électrique longitudinal statique produit un effet qui n'a ni le sens, ni l'ordre de grandeur de celui engendré par une onde optique transversale.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) P. A. Franken et J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.*, 35, 1963, p. 23.

(2) G. Mayer et F. Gires, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2039.

(3) T. S. Moss, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2136; W. Franz, *Z. Naturf.*, 13 *a*, 1958, p. 484; R. Kern, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 249; L. V. Keldyš, V. S. Vavilov et K. I. Bricin, *Conf. on S. C. Phys.*, Prague, 1960, p. 824.

(*C. S. F., Département de Physique appliquée, Domaine de Corbeville, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des coefficients de diffusion de l'hydroquinone en milieu acide sulfurique.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode de la fente oblique de Philpot-Swenson est souvent utilisée pour la mesure des coefficients de diffusion D des grosses molécules. On a adapté cette méthode à l'étude de la diffusion de l'hydroquinone dans l'eau pure et dans l'acide sulfurique 0,5 M en solution aqueuse. Les résultats obtenus en milieux aqueux sont en accord avec ceux de Krüger et Grunsky obtenus à l'aide de la cellule à couches multiples.

La dispersion des mesures en milieu sulfurique varie de 1,2 % à 3°, à 1,8 % à 25°C.

Certaines méthodes directes utilisées pour l'étude de la diffusion de grosses molécules, telles que les protéines, sont basées sur le fait que l'indice de réfraction d'une solution est pratiquement proportionnel à sa concentration. Parmi ces méthodes, l'une des plus précises est certainement celle de la fente oblique de Philpot-Swenson [1] qui a été adaptée dans ce travail à la diffusion de l'hydroquinone. La principale difficulté vient de la faible variation des indices de réfraction dans le domaine de concentrations peu élevées où l'on a opéré.

Le principe de la méthode de Philpot-Swenson est le suivant : lorsqu'on superpose une colonne de solvant pur à une colonne de solution homogène des espèces considérées, ions ou molécules, dans ce solvant, ces particules se répandent peu à peu dans le solvant initialement pur, par suite de l'agitation brownienne et leur diffusion, à travers la surface de séparation des deux liquides, obéit à la loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \tag{1}$$

dans laquelle C représente la concentration de l'ion étudié, $t$ est le temps, $x$ est la distance d'un point, où existe le gradient de concentration, à la surface de séparation initiale prise à l'instant $t = 0$. D est le coefficient de diffusion supposé constant. Si l'on peut obtenir à chaque instant $t$ une image de la courbe $\partial C/\partial x = f(x)$, on pourra, à l'aide de la surface S de cette image et de son ordonnée maximale H, tracer la courbe $1/H^2 = g(t)$. Cette courbe est une droite qui permet le calcul de D d'après l'équation

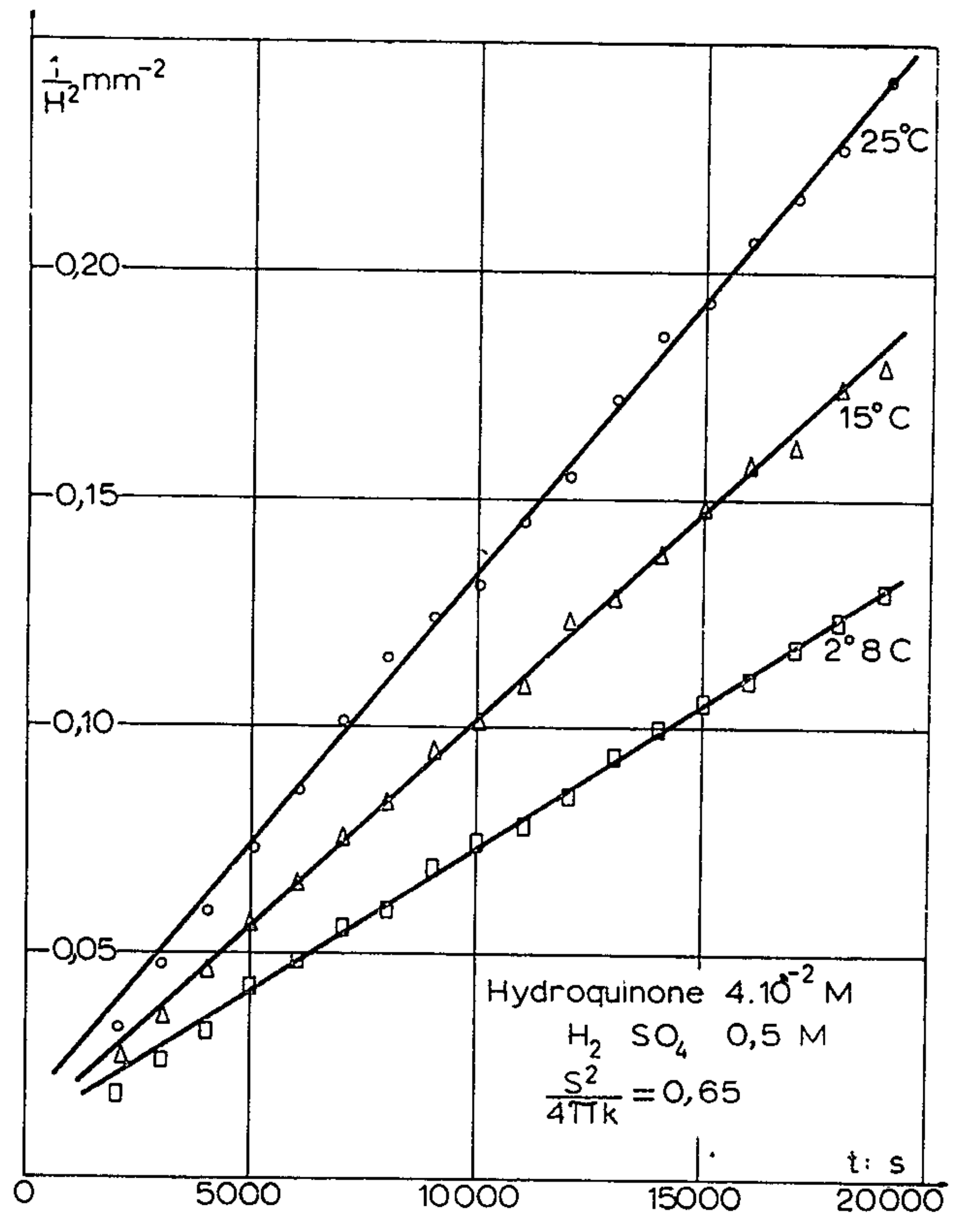
$$\frac{1}{H^2} = D \frac{4\pi k t}{S^2}. \tag{2}$$

$k$ représente une constante qui dépend de l'échelle de la courbe et des dimensions géométriques de l'appareil utilisé.

Deux hypothèses ont été faites. D'une part, on a écrit la loi de Fick avec les concentrations et non les activités. D'autre part, on a supposé D constant. Ceci se trouve justifié en milieu acide sulfurique 0,5 M où la force ionique reste constante. Expérimentalement, dans l'eau et dans

l'acide, les courbes $1/H^2 = g(t)$ sont bien des droites, ce qui ne saurait être si $D \neq$ Cte.

Nous avons adapté ces principes à nos expériences. Les solutions ont été placées l'une au-dessus de l'autre dans la cellule de diffusion d'un appareil à électrophorèse de type Tisélius (Strübin, Fokal B) et l'on a utilisé l'équipement correspondant à l'appareil : thermostat, système optique. La surface de séparation des deux liquides, acide sulfurique 0,5 M et solution d'hydroquinone dans $H_2SO_4$ 0,5 M, est formée par glissement latéral des plans rodés de la cellule. Cette surface est amenée dans le champ optique en 5 000 s sous l'effet d'une surpression imposée à une extrémité de la cellule.




Les rayons lumineux, émis par une source horizontale, traversent la cellule et sont déviés par les zones où existent les gradients de concentration. La superposition d'une lentille sphérique, d'une fente oblique, puis d'une lentille cylindrique, sur le trajet des rayons lumineux, après leur sortie de la cellule, restitue une image, qu'on photographie, de la courbe $\partial C/\partial x = f(x)$.

On utilise ainsi la variation de l'indice de réfraction de la solution qu'on suppose proportionnelle à la variation de concentration de la solution. Cette troisième hypothèse est vérifiée puisque les droites théoriques $1/H^2 = g(t)$ ont été obtenues.

Les photographies ont été prises toutes les 1000 s sur Microfilm Kodak M 135-36 avec des temps de pose compris entre 10 et 16 s. La durée de chaque expérience était de 20 000 s. Les températures étudiées étaient 2,8, 15 et 25°C.

Les points $1/H^2$ en fonction du temps $t$ se placent sur des droites (*figure*). On notera la perturbation due au déplacement de la surface initiale qui fait que les premiers points ne sont pas sur la droite.

L'erreur introduite par la photographie de l'image donnée par l'appareil de Tisélius peut amener une dispersion considérable des résultats. Il faut obtenir un tracé photographique le plus fin possible tout en gardant une ligne de base bien définie. Pour cela le choix du papier et du temps de pose est délicat : il faut éviter la diffraction par les grains du papier. La précision de mesure des grandeurs S et H ainsi que l'évaluation du facteur $k$ de l'équation (2) dépendent de ce tracé photographique.

Dans les conditions de notre appareillage $k = G^2$, G étant le grandissement dû à l'appareillage et à l'agrandissement photographique, suivant l'axe des $x$.

Pour un même G, une série d'expériences à 2,8, 15 et 25° nous a donné $\Delta S/S = \pm 1\ \%$ avec des temps de pose compris entre 10 et 16 s.

Malgré cela, étant donné la dispersion des points $1/H^2$ (*figure*), il convient de prendre une moyenne sur plusieurs essais pour chaque température.

En reprenant pour des solutions d'hydroquinone dans l'eau pure les concentrations et la température utilisées par D. Krüger et H. Grunsky [2], on a trouvé

$$D = 6{,}80.10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$$

pour des solutions à 1 et 2 % d'hydroquinone, à 16°C. Les auteurs cités, utilisant la méthode de la cellule à couches ont trouvé

$$D = 6{,}78.10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \quad \text{par intégrations graphiques}$$

et

$$D = 6{,}87.10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \quad \text{par calcul d'Euler [3].}$$

On n'a pas trouvé dans la littérature de valeurs du coefficient de diffusion de l'hydroquinone dans l'acide sulfurique. Dans ce travail, les coefficients de diffusion mesurés à différentes températures ont été :

$$2{,}8^\circ\text{C} : \quad D = 4{,}07.10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \pm 0{,}05;$$
$$15^\circ\text{C} : \quad D = 5{,}90.10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \pm 0{,}07;$$
$$25^\circ\text{C} : \quad D = 7{,}77.10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \pm 0{,}14.$$

La dispersion des mesures augmente avec la température, c'est-à-dire lorsque D croît. La principale difficulté vient de la faible variation des indices de réfraction. On voit néanmoins que la méthode peut être utilisée pour la mesure de coefficients de diffusion plus grands que ceux correspondant aux grosses molécules.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) J. Tonnelat, *in* M. Javillier, M. Polonovski, M. Florkin, P. Boulanger, M. Lemoigne, J. Roche et R. Wurmser, *Traité de Biochimie générale*, I, Masson et Cie, Paris, 1959, p. 801.

(2) D. Kruger et H. Grunsky, *Z. Phys. Chem.*, A 150, 1930, p. 115.

(3) H. V. Euler, A. Hedelius et O. Svanberg, *Z. Physiol. Chem.*, 110, 1920, p. 190.

(*Laboratoire d'Électrolyse,*
*Centre d'Électrophorèse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique du rhénium et de quelques-uns de ses alliages. Dosages coulométriques et mise en évidence de l'hydrogène dans le rhénium.* Note de Mlle **Suzanne Tribalat** et M. **Djamchide Mofidi**, présentée par M. Georges Champetier.

Le tracé des courbes de polarisation montre que l'oxydation électrochimique du rhénium nécessite une surtension qui varie beaucoup suivant le traitement thermique du métal, avec l'état cristallin. Quelques applications sont données : le dosage coulométrique des dépôts de rhénium, le contrôle de la pureté de ces derniers et en particulier la mise en évidence de l'hydrogène dans le rhénium.

Des alliages binaires de rhénium électrochimiquement oxydables ont été analysés par coulométrie et dosage d'un seul des deux constituants dissous.

Le comportement électrochimique du rhénium ne semble pas avoir été étudié jusqu'à présent si ce n'est succinctement par Lavrenko qui signale une « passivation » du métal à l'oxydation [1]. Nous nous sommes intéressés à l'oxydation anodique de différents échantillons du métal, la plupart d'origine électrochimique. Nous avons ensuite considéré l'oxydation d'alliages de rhénium, puis envisagé quelques applications de l'ensemble des résultats obtenus.

Les courbes de polarisation représentant la variation de la densité du courant d'électrolyse en fonction du potentiel imposé à l'électrode ont été tracées en milieux alcalin (NaOH 2 M) et acide ($H_2SO_4$ 3 M). Nous disposions de fragments de fil de rhénium et d'alliages; nous avons d'autre part préparé des dépôts électrolytiques de rhénium sur divers métaux dont le platine.

Le fil étudié plongeait dans l'électrolyte sur une longueur connue grâce à un scellement à travers un tube de verre, la surface immergée étant de l'ordre du centimètre carré. Le compartiment anodique, traversé par un courant d'azote, était séparé du compartiment cathodique par une paroi de verre fritté. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé.

Oxydation anodique du rhénium. — Nous avons d'abord étudié un fil de rhénium massif dont la surface était nettoyée par abrasion, soit avec du papier émeri, soit dans un « hydrotron » avec un jet de silice en suspension aqueuse. Dans les deux cas, on obtient les mêmes courbes (n° 1, *fig.* 1, pour le milieu basique et n° 1, *fig.* 2, pour le milieu acide).

Les courbes 2 (*fig.* 1 et 2) représentent l'oxydation d'un dépôt brut de rhénium déposé sur fil de platine par électrolyse. On constate que la surtension nécessaire à l'oxydation du rhénium électrolytique est beaucoup plus faible que celle requise pour le fil de rhénium massif travaillé mécaniquement. Ceci nous sémble dû à la très mauvaise cristallisation du dépôt électrochimique formé en solution aqueuse à 70°C. On observe en effet qu'un chauffage de 2 h à 500° dans l'hydrogène rend le rhénium électro-

lytique plus difficilement oxydable (courbes 3, *fig.* 1 et 2) et, si le traitement a lieu à 1000°, le dépôt devient un peu plus résistant à l'oxydation que le fil massif travaillé (courbes 4, *fig.* 1 et 2). Pour une intensité donnée, la variation du potentiel d'oxydation en fonction de la température de recuit a la même allure dans les deux milieux étudiés et le potentiel d'oxydation d'un dépôt de rhénium obtenu à 400° en l'absence d'hydrogène se place sur ces courbes.

*Dosage coulométrique du rhénium et contrôle de sa pureté.* — Nous avons étudié, en fonction du temps, l'oxydation à intensité constante de nos différents échantillons de rhénium en milieux acide et alcalin : dans tous les cas, on observe un palier pour une valeur du potentiel qui est bien celle attendue d'après les courbes de polarisation. Si l'électrolyse du fil massif

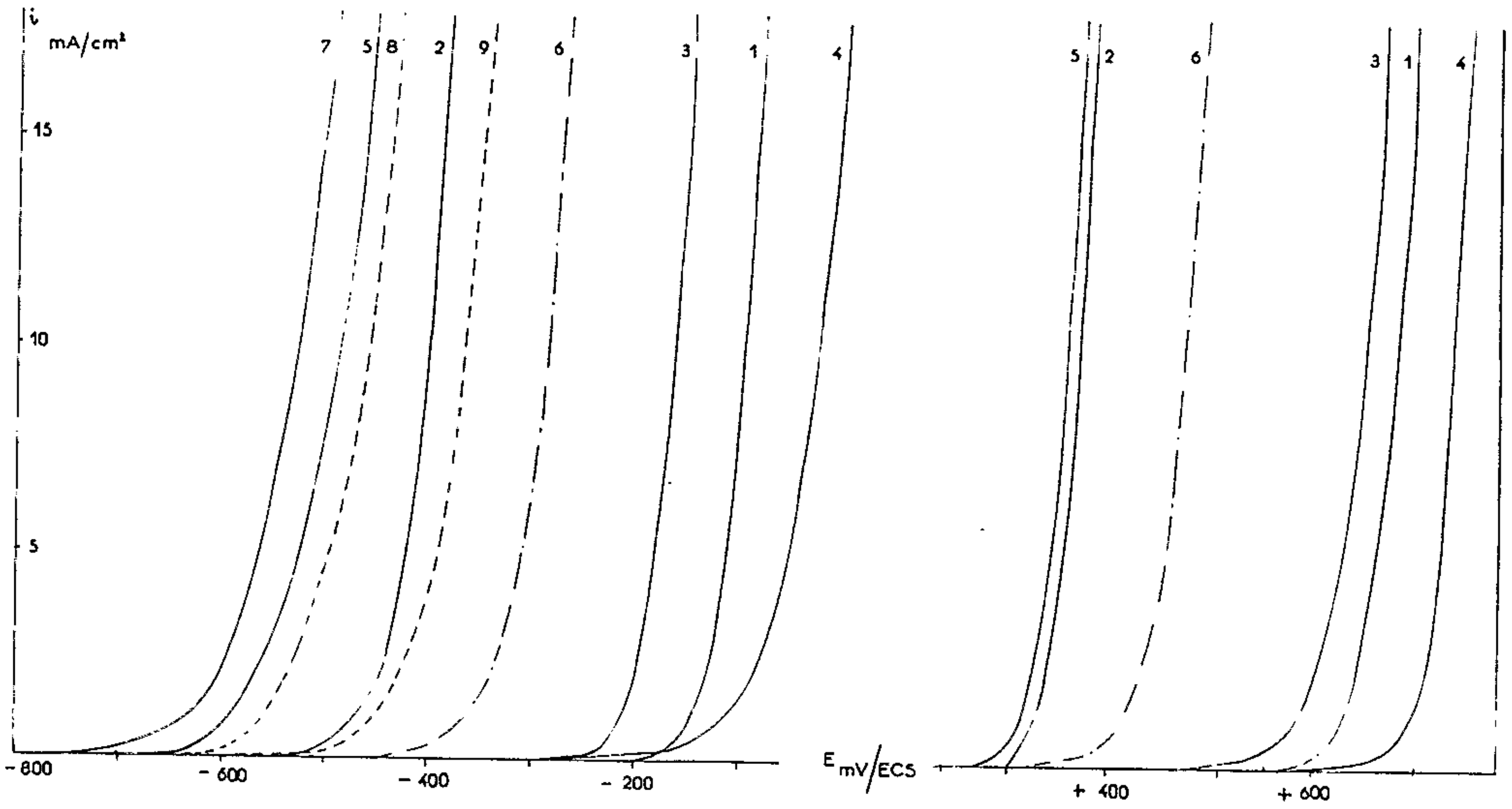



Fig. 1. — (OH⁻). Fig. 2. — (OH⁺).

Re massif (1); Re électrolytique : brut (2), chauffé à 500° (3), à 1000° (4); Mo (5); Re-Mo à 50 % (6); W (7); Re-W à 10 % (8), à 26 % (9).

est interrompue après un temps connu, on constate, d'après la quantité d'électricité calculée et le dosage du rhénium dissous, que le métal a été oxydé en ions perrhénate avec un rendement de 100 %. Le léger noircissement de l'électrode n'introduit pas d'erreur sensible.

Il doit donc être possible grâce à une coulométrie à intensité constante, de doser du rhénium déposé sur un métal plus noble : en effet, dans ce cas, en fonction du temps, le palier du potentiel de dissolution cesse avec la disparition du rhénium à l'électrode; on observe alors une chute brusque suivie d'un nouveau palier si le solvant est oxydable sur le métal support et de plus, pour un dépôt électrolytique brut, le rhénium trouvé en solution correspond bien à la quantité d'électricité fournie jusqu'à la chute de potentiel. On peut ainsi connaître, sans analyse chimique, la masse de rhénium pur déposé sur un support électrochimiquement moins oxydable.

Ce support peut être, soit du rhénium mieux cristallisé que celui à doser, soit un métal comme le platine sur lequel le solvant est oxydable, soit encore un métal qui ne permet pas l'oxydation du solvant, tel que le tungstène ou le tantale en milieu sulfurique. Dans ce dernier cas, la chute de potentiel n'est pas suivie d'un palier.

Nous avons utilisé cette méthode pour étudier le rendement de la préparation électrochimique du rhénium déposé sur différents supports, en choisissant généralement le milieu acide pour l'oxydation coulométrique.

Comme conséquence de l'oxydation coulométrique quantitative du rhénium, apparaît une possibilité de déceler dans le métal la présence de substances étrangères oxydables, à condition de déterminer alors, non seulement la quantité d'électricité mais aussi celle de rhénium dissous. Les différents échantillons de rhénium électrolytique fournissent un exemple : dans le cas des dépôts bruts, la quantité d'électricité correspond à celle du rhénium dissous, donc on peut conclure que le rhénium déposé est exempt de toute substance oxydable au même potentiel, en particulier de quantités notables d'hydrogène, quoique ce dernier se soit formé avec lui. Par contre, la dissolution anodique des dépôts de rhénium traités à 500 et 1000° dans l'hydrogène met en évidence la consommation d'une quantité d'électricité supérieure à celle attendue pour l'oxydation du seul rhénium. Nous constatons ainsi que le métal peut retenir près d'un atome d'hydrogène par atome. On remarque, d'autre part, sur les courbes de polarisation des échantillons de rhénium chauffés dans l'hydrogène, un faible courant précédant la vague. Ce courant diminue avec le temps et réapparaît si la couche superficielle est usée par nettoyage; il correspond à l'oxydation de l'hydrogène présent en surface. Un traitement de 3 h sous vide vers 350° n'élimine qu'une partie de l'hydrogène contenu dans le métal; celui-ci est donc fortement lié, mais il garde cependant, de même que le rhénium, son aptitude intrinsèque à l'oxydation.

Mis à part le faible courant initial, la présence d'hydrogène ne modifie pas les courbes de polarisation du métal traité à une température donnée; on obtient les mêmes courbes en utilisant l'azote comme atmosphère protectrice pendant le chauffage. Comme, d'autre part, le rhénium électrolytique préparé en solution aqueuse ne retient pas de quantités importantes d'hydrogène, on peut conclure que si ce rhénium est très facilement oxydable à l'air humide, ce n'est pas parce qu'il contient un hydrure, hypothèse émise par Root et Beach ([2]), mais bien plutôt parce que sa mauvaise cristallisation réduit la surtension nécessaire à l'oxydation et favorise l'adsorption de l'oxygène.

Nous savons par ailleurs que le rhénium formé à basse température est mal cristallisé, ayant suivi avec Mlle Jungfleisch et Mme Charue, la cristallisation du métal obtenu en particulier par réduction du perrhénate d'ammonium dans l'hydrogène entre 250 et 1000°. D'après les diagrammes

de diffraction X, la cristallisation, très mauvaise à 250°, progresse régulièrement avec l'élévation de la température.

En ce qui concerne l'hydrogène et le rhénium, nous terminerons avec les conclusions pratiques suivantes :

— le rhénium commercial est susceptible de contenir de l'hydrogène;

— pour améliorer la résistance à l'oxydation du rhénium électrolytique, il n'est pas nécessaire d'effectuer les traitements thermiques de cristallisation en présence d'hydrogène; il est possible d'opérer sous vide ou gaz inerte;

— le rhénium peut être un catalyseur d'hydrogénation à température et pression élevées, lorsque la fixation de l'hydrogène sur le métal est possible, mais non semble-t-il dans les conditions normales. Nous avons constaté l'absence de la vague d'oxydation de l'hydrogène sur nos électrodes de rhénium plongées dans des solutions acides ou basiques saturées par le gaz.

Oxydation anodique et dosage coulométrique des alliages de rhénium électrochimiquement oxydables. — On peut analyser ces alliages par coulométrie à intensité constante en mesurant une quantité d'électricité et en dosant le seul rhénium dissous pendant le temps choisi. Nous avons ainsi pu déceler des hétérogénéités locales de composition. Les courbes de polarisation sont représentées pour quelques alliages Re-Mo et Re-W fabriqués à Lyon (*fig.* 1 et 2). En milieu acide, les alliages de tungstène sont « passivés » comme le tungstène.

Signalons une application pratique de cette étude : la mise en solution du rhénium et de ses alliages par oxydation électrochimique. Le procédé est particulièrement intéressant pour dissoudre des objets massifs — fils, barres, etc. — car, alors que l'attaque chimique en est difficile, l'attaque électrochimique a lieu avec un rendement de 100 %. Dans le cas des poudres, l'oxydation anodique peut encore être utilisée — nous avons dissous de la poudre de rhénium dans un creuset de platine constituant l'anode — mais le rendement n'est plus de 100 %.

(1) V. O. Lavrenko, *Zhur. Fiz. Khim.*, 35, 1961, p. 198.
(2) G. S. Root et J. Beach, *Rhénium* (*Symposium de Chicago*, 1960), édité par Gonser, Elsevier, 1962.

(*Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du degré d'évolution de la structure polygonisée de l'aluminium sur l'aptitude à la recristallisation par migration d'un joint.* Note (*) de Mme **Alice Le Lann** et MM. **Pierre Lesbats** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les écrouissages de migration et de germination limitent un domaine de déformation à l'intérieur duquel on peut observer, grâce à des expériences de « germination contrôlée », la migration d'un joint aux dépens d'une structure polygonisée peu évoluée. Par contre, si l'évolution de cette sous-structure est suffisamment avancée, la recristallisation ne semble plus possible.

Comme pour les échantillons polycristallins, on peut définir dans le cas des monocristaux une valeur critique de l'écrouissage : il s'agit de la valeur minimale de la déformation qui provoquera la recristallisation du monocristal au cours d'un recuit ultérieur. Pour des écrouissages plus faibles, le cristal conserve son orientation mais présente, après recuit, une structure polygonisée [(1), (2)]. Des expériences simples réalisées sur des monocristaux montrent qu'en fait, cette définition de l'écrouissage critique est trop sommaire; en particulier, elle ne rend pas compte du processus qui conduit à la recristallisation.

Considérons, en effet, deux monocristaux A et B d'orientation identique. Pour le premier d'entre eux, on prend la précaution d'éliminer par découpage électrolytique les empreintes des mordaches de la machine de traction; on constate alors que l'écrouissage critique de ce cristal est toujours supérieur à la valeur déterminée à l'aide du cristal B sur lequel subsistent les empreintes des mordaches. La présence de ces dernières doit donc être à l'origine de cette différence de comportement. Dans le cas du cristal A, la recristallisation au cours du recuit n'est possible que si l'écrouissage est suffisant pour que des germes prennent naissance au sein de la matrice écrouie.

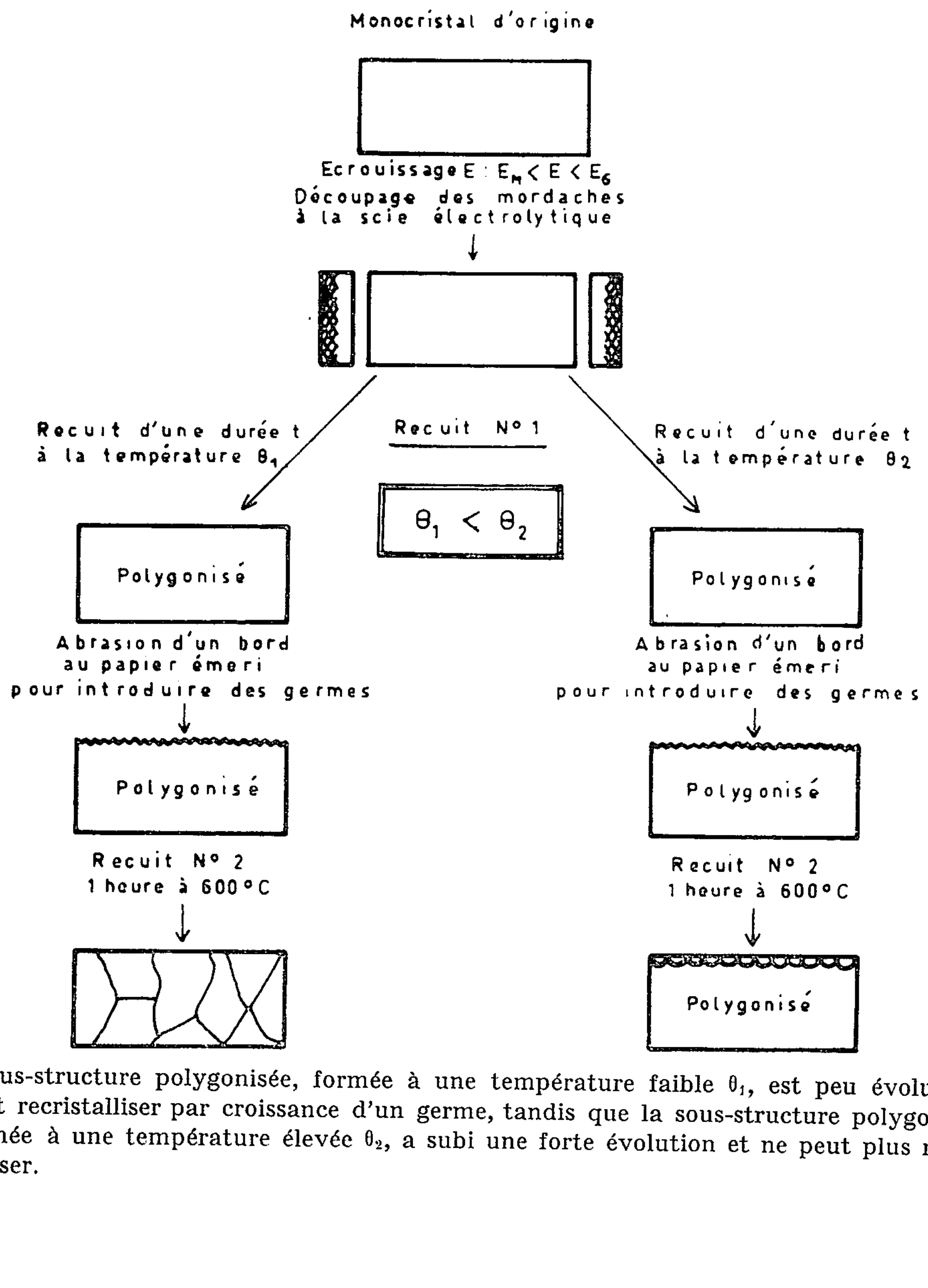
Pour le second cristal par contre, les zones fortement écrouies par les mordaches constituent toujours des sites de germination préférentielle; les germes ainsi créés se développent par croissance aux dépens de la matrice écrouie à condition toutefois que l'écrouissage y soit suffisant. Dans le premier cas considéré, c'est donc la possibilité de germination qui contrôle la recristallisation du monocristal tandis que, dans le second cas, c'est la possibilité de migration d'un joint. Chacun de ces deux phénomènes, germination et migration, possède son propre écrouissage critique (3).

*L'écrouissage critique de germination* $E_G$ est la valeur de l'écrouissage au-dessus de laquelle un germe peut se former dans un cristal écroui. *L'écrouissage critique de croissance ou de migration* $E_M$ est la valeur de l'écrouissage au-dessus de laquelle peut migrer un joint préalablement formé. Dans le cas des monocristaux d'aluminium les valeurs de ces

écrouissages peuvent être élevées. Ainsi pour un monocristal dont l'axe de traction a une orientation [001] on aura $E_M = 10\%$ et $E_G = 40\%$ (3).

Dans le domaine des écrouissages compris entre ces deux valeurs critiques, la recristallisation n'est possible que si un germe préexiste ou s'il est introduit artificiellement par une forte déformation très localisée, par exemple, découpage à la cisaille d'un coin du monocristal, abrasion d'un bord au papier émeri, etc. Par contre, s'il n'y a aucune possibilité de germination, les dislocations s'organisent en parois qui constituent alors une sous-structure de polygonisation.

Ce domaine d'écrouissage présente un intérêt tout particulier car c'est le seul où une déformation donnée entraîne, soit la recristallisation, soit la polygonisation suivant qu'il y a, ou non, possibilité de germination. Nous avons mis à profit cette propriété caractéristique du domaine des




La sous-structure polygonisée, formée à une température faible $\theta_1$, est peu évoluée et peut recristalliser par croissance d'un germe, tandis que la sous-structure polygonisée, formée à une température élevée $\theta_2$, a subi une forte évolution et ne peut plus recristalliser.

écrouissages compris entre $E_M$ et $E_G$ pour étudier la recristallisation de monocristaux d'aluminium polygonisés, selon le degré d'évolution auquel est parvenue la structure polygonisée. Dans ce but, il suffit de provoquer l'apparition d'une sous-structure par recuit du monocristal avant de créer l'écrouissage local artificiel qui sera à l'origine de la formation de germes. Dans ce nouveau type d'expériences dites de « germination contrôlée » il est possible de choisir l'instant du traitement thermique de polygonisation où sera introduit le germe.

(a)

(b)

(c)

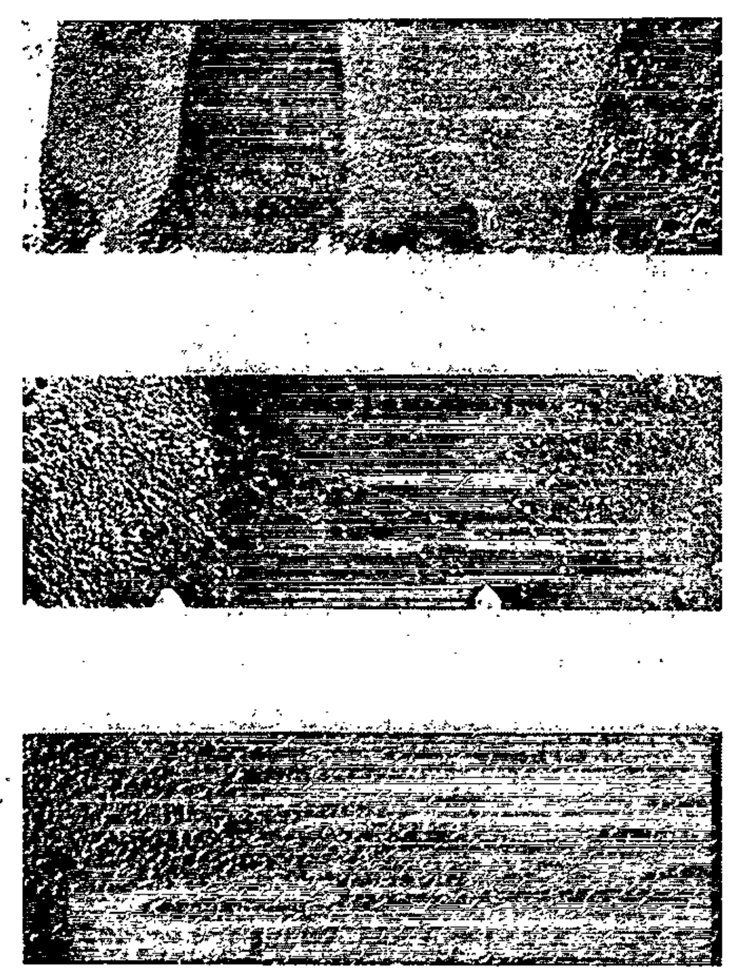


Fig. 1.

Macrographies des échantillons provenant du monocristal d'orientation [742] et ayant subi les traitements décrits dans le tableau.

(a) Recuit n° 1 de 16 h à 500°C.
(b) » de 16 h à 600°C.
(c) » de 64 h à 644°C.

Ces expériences sont réalisées de la façon suivante : à partir de très longs monocristaux d'aluminium 99,7 %, nous découpons à la scie électrolytique une série d'échantillons de même orientation cristallographique. Quelques échantillons servent à la détermination préalable de $E_M$ et $E_G$. Les éprouvettes restantes subissent la succession des traitements décrite sur le tableau.

Le but du recuit n° 1 est de créer une sous-structure qui sera d'autant plus parfaite que la température $\theta$ sera élevée. Le recuit n° 2 (1 h à 600° dans tous les cas) effectué après introduction des germes, permet de mettre en évidence l'aptitude à la migration des joints en fonction du degré d'évolution de la sous-structure, c'est-à-dire en fonction de la température $\theta$ du premier recuit.

Pour un monocristal dont l'axe de traction est voisin de [742] et pour lequel on a $E_M = 12\ \%$ et $E_G > 25\ \%$ nous avons choisi un écrouissage de 20 %. On observe que le recuit n° 2 entraîne la recristallisation complète du monocristal si le recuit n° 1 a été effectué à 500°C pendant 16 h, conditions qui développent une sous-structure assez imparfaite. Par contre, il n'y a aucune migration des germes dans les cristaux pour lesquels une sous-structure de polygonisation très évoluée a été créée par recuit de 64 h à 644°C. Pour des conditions de recuit n° 1 intermédiaires, par exemple 16 h à 600°, on observe des plages recristallisées et des zones qui résistent à la migration. La figure montre les divers comportements des monocristaux.

*En conclusion*, nous montrons qu'une structure polygonisée ayant fortement évolué n'est pas susceptible d'être détruite par migration d'un joint de grains; par contre, lorsque la structure polygonisée n'a pas atteint un degré d'évolution suffisant, la recristallisation par migration peut intervenir.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) J. Montuelle, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2923.
(2) R. Daumas et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1511.
(3) A. Hamelin et C. Goux, *Rev. Met.*, 60, 1963, p. 85.

*(Laboratoire de Vitry du C.N.R.S.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Énergies d'activation pour le fluage de l'uranium polycristallin et monocristallin entre* 120 *et* 650°C. Note (*) de

MM. **Pierre Grenier, Jean-Pierre André** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des variations de la vitesse de déformation en fonction de la température a permis la détermination des énergies d'activation pour le fluage d'uranium polycristallin et monocristallin entre 120 et 650°C. On a pu ainsi mettre en évidence aux températures moyennes, l'existence d'un palier d'énergie d'activation de même valeur pour les monocristaux et les polycristaux, ce qui implique pour le métal monocristallin ou polycristallin un seul et même mécanisme de restauration, alors qu'aux hautes températures, nous confirmons l'existence d'un second palier d'énergie différente pour les monocristaux et les polycristaux.

Dans une Note précédente [1], la courbe déterminée sur polycristaux, $Q = f(T)$ (où Q désigne l'énergie d'activation pour le fluage et T la température absolue) présentait un palier au-dessus de 520°C. Pour les monocristaux, au contraire, les valeurs de l'énergie d'activation observées entre 520 et 650°C étaient nettement supérieures à celles obtenues sur polycristaux [2].

Le but de cette Note est de déterminer la variation de l'énergie d'activation pour le fluage en fonction de la température entre 120 et 520°C, afin de préciser les mécanismes susceptibles de contrôler la déformation du métal. La méthode de mesure des énergies d'activation utilisée est celle préconisée par Dorn [3]. Par comparaison des vitesses de fluage ($e'_1$ et $e'_2$) pour un même allongement, avant et après de brusques changements de température $|T_2 - T_1| \simeq 20°$, Dorn a montré en effet que

$$Q = R\frac{T_1 T_2}{\Delta T}\operatorname{Log}_e \frac{e'_2}{e'_1},$$

où Q désigne l'énergie d'activation observée à la température T, moyenne des températures $T_1$ et $T_2$. Les mesures peuvent être faites aussi bien pendant le fluage primaire que pendant le fluage secondaire.

Lorsqu'un seul mécanisme de déformation intervient dans un domaine de température, l'énergie d'activation conserve une valeur constante pour celui-ci. Lorsqu'au contraire, plusieurs mécanismes interviennent simultanément, l'énergie d'activation observée est la somme pondérée des énergies d'activation correspondant à chacun des mécanismes en cause [3].

Les polycristaux d'uranium technique [4] étudiés ont une grosseur de grains de l'ordre de 30 µ obtenue par recuit d'homogénéisation à 640°C d'une tôle laminée. Les monocristaux imparfaits d'uranium technique préparés par la méthode de changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ [5], présentent une forte polygonisation avant d'être soumis au fluage. Entre 120 et 520°C, nous avons vérifié [6], en utilisant une gamme de charges inférieures à $10^{-3}$G (module de cisaillement, $G = 8.10^6$ g/mm²) [7], que les énergies d'activation observées étaient bien indépendantes de la tension appliquée.

Nos essais ont été effectués à température suffisamment élevée pour pouvoir admettre que les mécanismes de déformation mis en jeu sont activés thermiquement. L'examen des courbes $Q = f(T)$ (*fig.* 1 et 2),

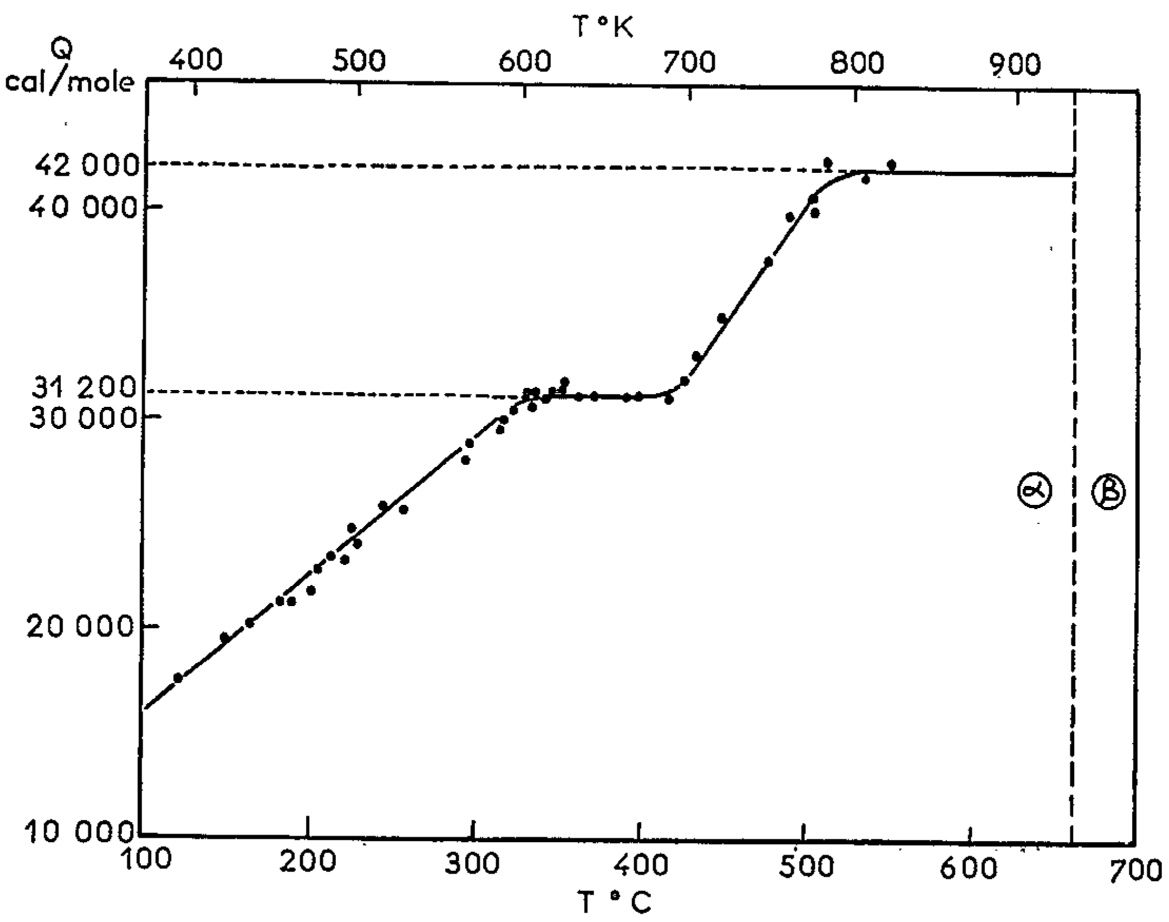



Fig. 1. — Variation de l'énergie d'activation en fonction de la température pour le fluage d'uranium polycristallin.

rassemblant les résultats des tableaux I et II, conduit aux considérations suivantes :

— entre 325 et 415°C, les polycristaux présentent un palier d'énergie d'activation de 31 200 cal/mole, cependant que les monocristaux présentent

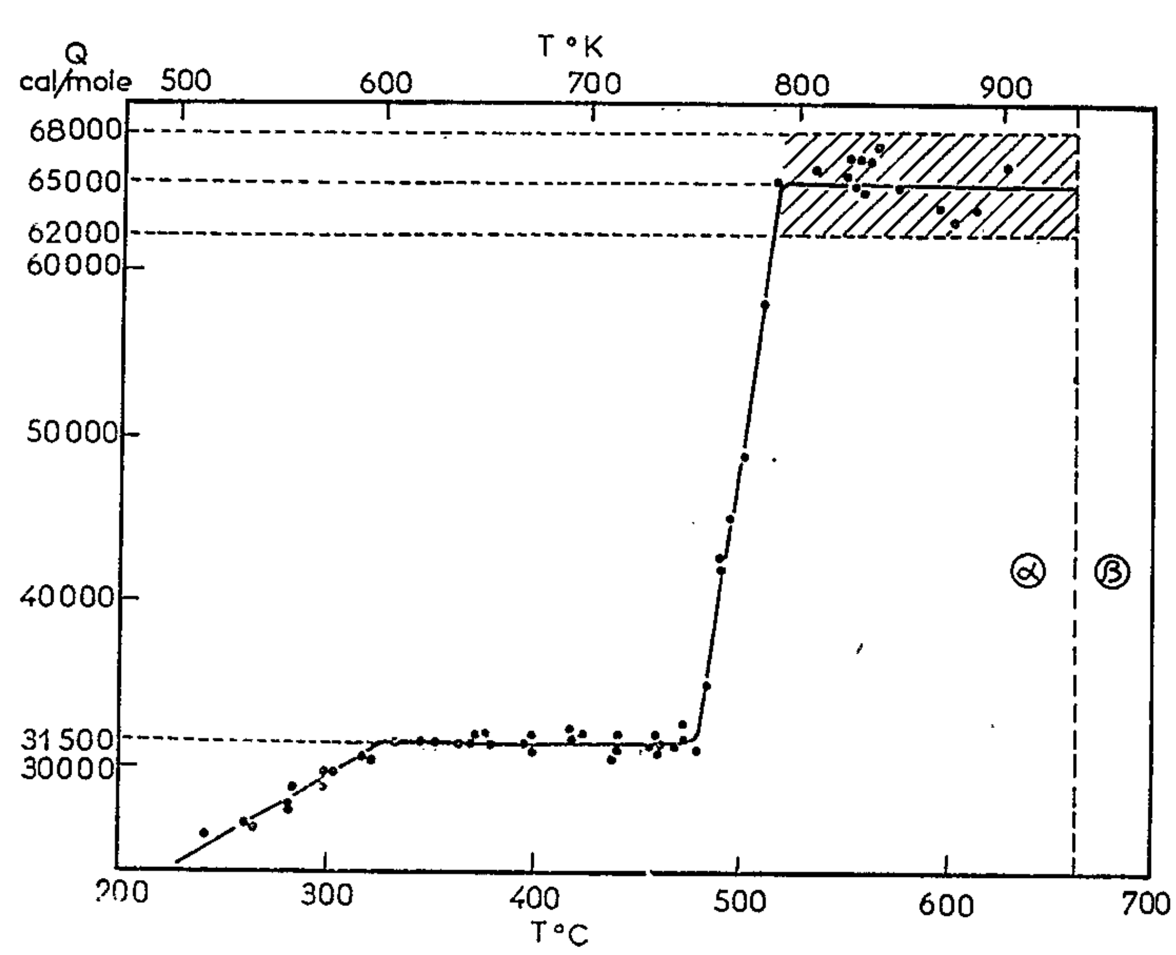



Fig. 2. — Variation de l'énergie d'activation en fonction de la température pour le fluage d'uranium monocristallin.

une énergie d'activation constante de 31 500 cal/mole, entre 325 et 480°C. Les valeurs très voisines observées (aux erreurs expérimentales près), montrent que le *mécanisme de déformation est unique dans les domaines de températures considérés et est identique pour les monocristaux et les polycristaux*. L'identité de la température initiale des paliers observée sur les monocristaux et les polycristaux, est une confirmation supplémentaire de l'identité du mécanisme. Au contraire, ce palier s'étend sur un plus large domaine de températures pour les monocristaux (jusqu'à 480°C) que pour les polycristaux (jusqu'à 415°C);

— entre 520 et 660°C, l'énergie d'activation pour le fluage de polycristaux conserve une valeur constante, 42 000 cal/mole, ce qui confirme la valeur obtenue précédemment par J.P. André et attribuée à un mécanisme d'autodiffusion (1). Entre 520 et 660°C, l'énergie d'activation pour le fluage des monocristaux reste comprise dans un domaine encadrant une valeur moyenne de 65 000 cal/mole; le mécanisme de déformation serait différent de celui des polycristaux et directement relié à la polygonisation antérieure au fluage (2);

— entre 415 et 520°C pour les polycristaux, entre 480 et 520°C pour les monocristaux, l'énergie d'activation varie de façon monotone avec la température. La restauration du métal est contrôlée par une combinaison pondérée des mécanismes uniques correspondant à chacun des paliers mis en évidence ci-dessus;

— entre 120 et 325°C, la variation de l'énergie d'activation en fonction de la température est linéaire pour les monocristaux comme pour les polycristaux. La pente identique des droites indique que les mécanismes de déformation du métal sont les mêmes dans ces deux cas. Le fait que ces deux droites ne passent pas par la température du zéro absolu, laisse prévoir l'existence d'un palier d'énergie d'activation entre — 273 et 120°C.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) J. P. André et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2159.

(2) J. P. André et P. Grenier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1511.

(3) J. E. Dorn, *Activation energies for creep*, Creep and recovery A. S. M. (Cleveland), 1957, p. 258-259.

(4) Les teneurs en $10^{-6}$ des principales impuretés sont : Fe, 22; Al, 150; Cr, 20; Cu, 20; Ni, < 4; Si, < 20; K, < 20; Li, < 2; Mg, < 10; Na, < 5; P, ≦ 50; C, 90.

(5) J. Mercier, D. Calais et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 110.

(6) D. Mac Lean et K. F. Hale, *The stress sensitivity of creep* (*Symposium on structural processes in creep*), Iron and Steel Inst., Londres, 1961, p. 86.

(7) A. N. Holden, *Physical metallurgy of uranium*, Addison-Wesley Co., Reading, 1958, p. 60.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

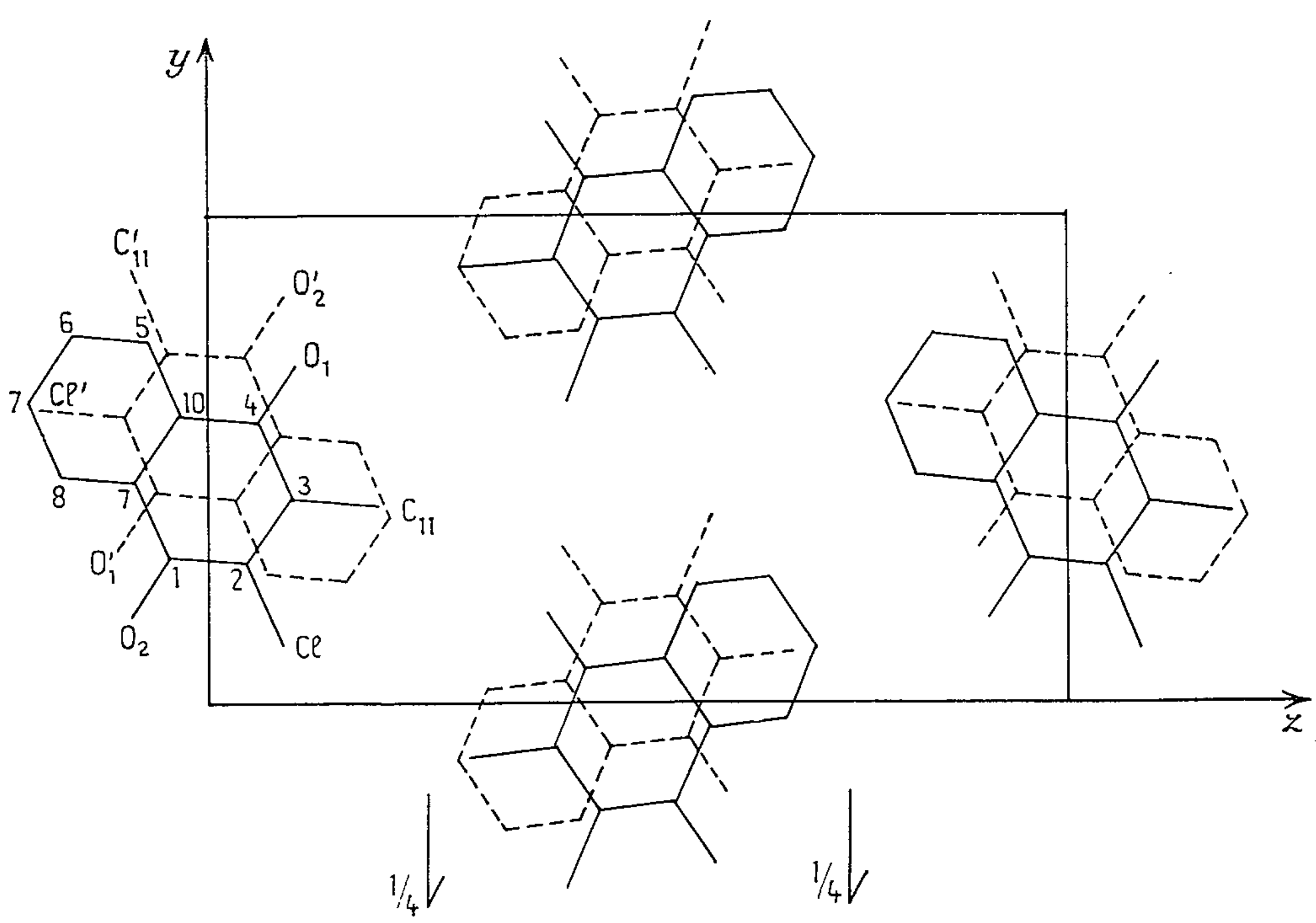
CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure de la chloro-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de Mme **Micheline Breton**, présentée par M. Jean Wyart.

Les dérivés disubstitués-2.3 de la naphtoquinone-1.4 sont des vitamines ou des antivitamines K. Dans l'espoir de contribuer à la compréhension des problèmes généraux posés par leurs activités synergiques ou antagonistes, nous nous sommes proposée la détermination de la structure de certains d'entre eux. Nous abordons ici l'étude de la chloro-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4.

Des cristaux allongés suivant [100] ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de chloro-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4 dans l'acide acétique. La structure a été déterminée par diffraction des rayons X ($CuK_\alpha$) à l'aide d'une chambre de Bragg et d'un rétigraphe de De Jong.

La maille est monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 7,43 \pm 0,03 \text{ Å},$$
$$b = 8,30 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 14,79 \pm 0,03 \text{ Å},$$
$$\beta = 87^\circ 30',$$
$$d_{mes} = 1,51,$$
$$d_{calc} = 1,48,$$
$$Z = 4.$$




Projection de la structure parallèlement à $Ox$.

Les cristaux étant pyroélectriques, les extinctions systématiques montrent que le groupe spatial est P $2_1$ et non P $2_1/m$, avec quatre molécules par maille, soit deux fois deux molécules indépendantes.

Dans l'espace réciproque les réflexions $h0l$, telles que $h + l = 2n + 1$ sont rares et faibles. En négligeant ces réflexions le groupe spatial apparent est P $2_1/n$. Il en résulte, par conséquent, que les deux molécules indépendantes sont presque symétriques par rapport à un centre de symétrie.

L'étude de la fonction de Patterson a permis de placer les atomes et a montré que les deux molécules indépendantes ne diffèrent pratiquement que par l'inversion du chlore et du groupe $CH_3$.

Un premier affinement tridimensionnel de la structure par la méthode des moindres carrés a été fait sur l'ordinateur I. B. M. 1620 du laboratoire, avec le groupe P $2_1/n$. Les coordonnées actuelles des atomes des deux molécules sont les suivantes (*tableau* I).

Le coefficient moyen d'agitation thermique des atomes est de 3,40 Å², le facteur de reliabilité est égal à 14,6 pour tout l'espace réciproque.

Un affinement définitif de la structure avec le groupe P $2_1$ est actuellement en cours pour préciser les coordonnées exactes et les coefficients d'agitation thermique des atomes des deux molécules.

TABLEAU I.

| | Molécule 1 | | | | Molécule 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\frac{x}{a}$ | $\frac{y}{b}$ | $\frac{z}{c}$ | | $\frac{x}{a}$ | $\frac{y}{b}$ | $\frac{z}{c}$ |
| $C_1$ | 0,281 | 0,293 | 0,044 | $C'_1$ | 0,781 | 0,207 | 0,544 |
| $C_2$ | 0,210 | 0,284 | 0,047 | $C'_2$ | 0,710 | 0,216 | 0,547 |
| $C_3$ | 0,181 | 0,413 | 0,097 | $C'_3$ | 0,681 | 0,087 | 0,597 |
| $C_4$ | 0,204 | 0,575 | −0,059 | $C'_4$ | 0,704 | −0,075 | 0,441 |
| $C_5$ | 0,302 | 0,744 | −0,069 | $C'_5$ | 0,802 | −0,244 | 0,431 |
| $C_6$ | 0,367 | 0,765 | −0,160 | $C'_6$ | 0,867 | −0,265 | 0,340 |
| $C_7$ | 0,405 | 0,622 | −0,210 | $C'_7$ | 0,905 | −0,122 | 0,290 |
| $C_8$ | 0,384 | 0,466 | −0,175 | $C'_8$ | 0,884 | 0,034 | 0,325 |
| $C_9$ | 0,312 | 0,455 | −0,086 | $C'_9$ | 0,812 | 0,045 | 0,414 |
| $C_{10}$ | 0,275 | 0,591 | −0,033 | $C'_{10}$ | 0,775 | −0,091 | 0,467 |
| $C_{11}$ | 0,105 | 0,405 | 0,205 | Cl' | 0,605 | 0,095 | 0,705 |
| Cl | 0,185 | 0,096 | 0,087 | $C'_{11}$ | 0,685 | 0,404 | 0,587 |
| $O_1$ | 0,159 | 0,696 | 0,104 | $O'_1$ | 0,659 | −0,196 | 0,604 |
| $O_2$ | 0,323 | 0,171 | −0,091 | $O'_2$ | 0,823 | 0,329 | 0,591 |

(*) Séance du 16 mars 1964.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

STÉRÉOCHIMIE. — *Sur la stéréochimie de l'acide fusidique.* Note (*) de MM. **Robert Bucourt** et **Maurice Legrand**, présentée par M. Léon Velluz.

Depuis le récent travail des auteurs sur la structure et la configuration de l'acide fusidique (1), le développement expérimental des essais est venu modifier la stéréochimie qui avait été suggérée à titre préliminaire (I).

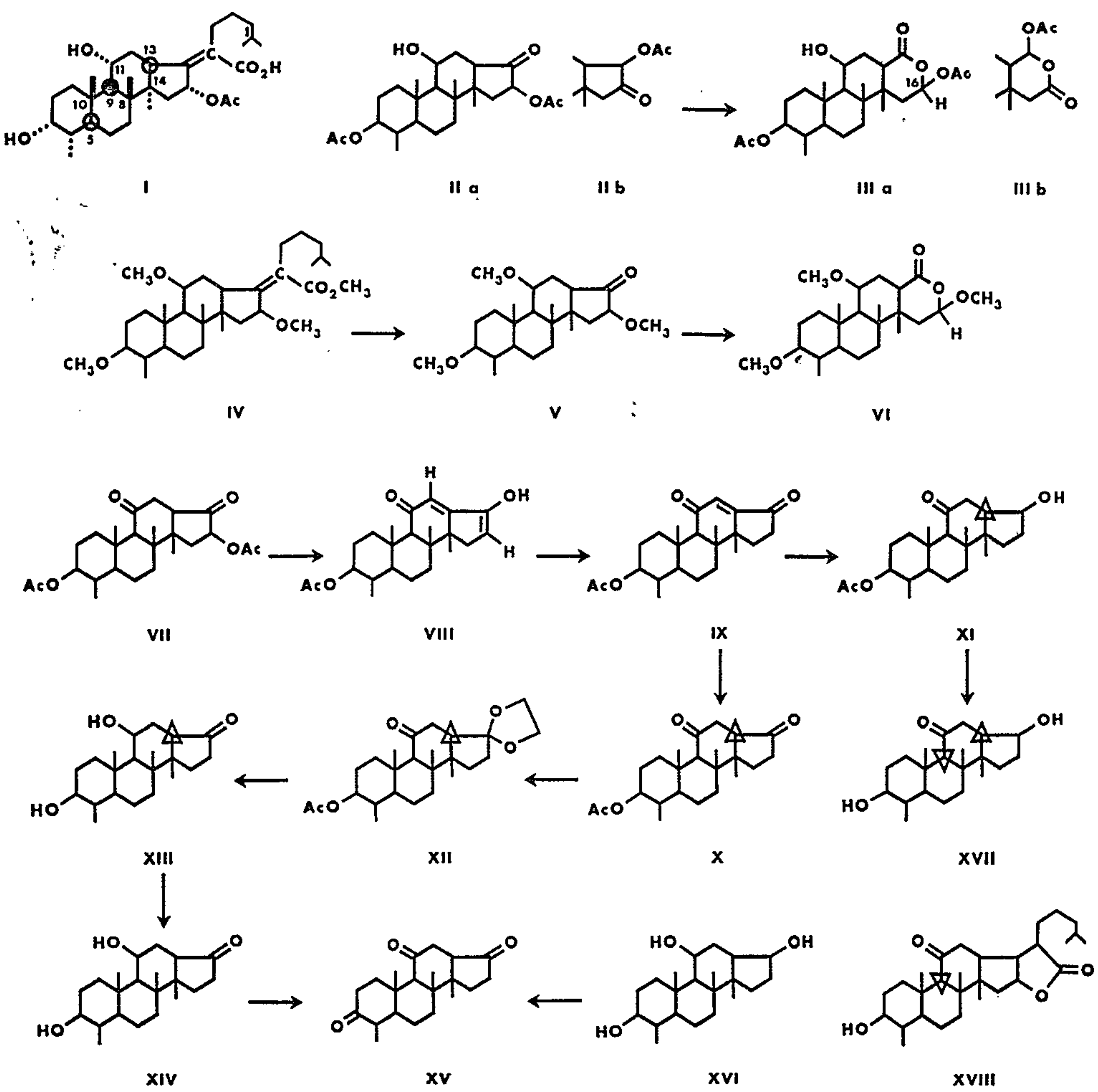
Les spectres R. M. N. nous ont révélé que la transformation de l'hydroxyle 11 en cétone, en série fusidique, s'accompagnait d'un déplacement de 12 Hz environ vers les hauts champs (56,4 MHz) du méthyle angulaire en 8. Un tel déplacement, qui pouvait être la conséquence de la disparition d'une interaction méta-diaxiale entre l'hydroxyle 11 et le méthyle en 8, fournissait un premier élément de contradiction avec l'arrangement spatial figuré en I (1). Un autre argument défavorable à cet arrangement nous est venu de la valeur élevée et négative du dichroïsme circulaire du composé 11-cétonique 9.13-diiso (XVII) (2) : $\Delta\varepsilon_{302} = -3{,}7$ (3). Si la stéréochimie de l'acide fusidique était bien celle qui est représentée par I, le composé 9.13-diiso (XVII) devait reproduire l'enchaînement $5\alpha$-$10\beta$-$9\alpha$-$8\beta$-$14\alpha$-$13\beta$ de la série stéroïde normale pour laquelle le dichroïsme des cétones 11 est toujours faible et généralement positif (4).

1. L'ozonolyse de l'acide 3-acétyl fusidique fournit un composé cétonique (II *a*, F 198°, $\Delta\varepsilon_{298} = -5{,}3$). L'hypothèse d'une migration II *a* → II*b*, primitivement admise (5) mais, semble-t-il, abandonnée par la suite (6), a été définitivement écartée. En effet, une réaction de Bayer-Villiger, entreprise sur II *a*, a fourni un lactol acétylé (III *a*, F 195°) dont le proton placé sur le carbone porteur de l'acétoxyle du cycle D apparaît en R. M. N. sous la forme d'un quadruplet (357, 362, 365 et 370 Hz). Ce phénomène, qui traduit un couplage du proton avec un méthylène, exclut pour le lactol acétylé la formule III *b* au profit de III *a*; elle implique que le composé de départ soit le dérivé cétonique en 17 (II *a*).

Un lactol du même type, méthylé (VI, F 160°), dont le proton en 16 présente un couplage semblable à celui de III *a*, a été obtenu par la réaction de Bayer-Villiger sur le composé cétonique triméthoxylé (V, F 123°, $\Delta\varepsilon_{309} = -3{,}6$) (7), issu de l'ozonolyse de IV (1).

Le composé dicétonique (VII, F 140°, $\Delta\varepsilon_{298} = -6$), issu de II *a* par oxydation, fournit en milieu alcalin l'énol (VIII, F 205-215°) dont la protonation conduit à l'ène-dione (IX, F 188°). L'hydrogénation catalytique par le noir palladié de l'ène-dione IX a permis d'atteindre la dicétone saturée (X, F 175° puis 193°, $\Delta\varepsilon_{302} = +4{,}6$) et le produit monocétonique 11 hydroxylé en 17 (XI, F 177°, $\Delta\varepsilon_{297} = +3{,}7$). L'oxydation chromique de XI conduit à X. Pour ces deux composés, la configuration du centre en 13 serait l'inverse de celle de l'acide fusidique.

D'une part, le monocétal (XII, F 140°, $\Delta\varepsilon_{297} = + 3,6$), traité par l'aluminohydrure puis décétalisé, fournit le composé monocétonique en 17 (XIII, F 204°, $\Delta\varepsilon_{292} = + 2,25$), dont le dichroïsme circulaire de signe opposé à celui de la cétone II *a* s'expliquerait par l'inversion de la configuration en 13 dans XIII comparé à II *a* ([8]). Le traitement de XIII par la potasse éthanolique N conduit au composé XIV (F 228°, $\Delta\varepsilon_{297} = - 4,6$) en restituant au centre en 13 sa configuration initiale, comme le révèle le retour à une valeur négative du dichroïsme circulaire.




D'autre part, une oxydation chromique de XIV fournit la tricétone (XV, F 223°, $\Delta\varepsilon_{300} = - 3,7$), accessible aussi au départ de la cétone (II *a*) par hydrogénolyse de l'acétoxyle en 16 à l'aide du calcium dans l'ammoniac liquide, puis oxydation chromique du triol ainsi obtenu (XVI, F 241°). Ce dernier mode d'accès à la tricétone XV assure que le carbone 9 des composés IX, X, XI, XII, XIII et XIV a conservé la configuration originale de l'acide fusidique; il confirme que, sauf pour XIV, le centre en 13 a été isomérisé.

Tout comme les dérivés oxo-11 de l'acide fusidique, le composé cétonique (XI) s'est révélé isomérisable en milieu alcalin en son 9 épimère (XVII, F 200° puis 221°, $\Delta\varepsilon_{302} = -3,7$).

2. Les résultats précédents nous ont logiquement conduits à réviser les configurations en B/C et C/D.

En ce qui concerne la jonction C/D, le signe négatif du dichroïsme circulaire des composés cétoniques en 17 (II *a*, V et XIV) laisse le choix entre une jonction *cis* 13α-14α et une jonction *trans* 13α-14β, antipodale de la série stéroïde naturelle. La forte amplitude du dichroïsme circulaire de ces trois composés serait mieux en accord avec la jonction *trans* 13α-14β. Dans cette éventualité, l'inversion de la configuration en 13 qui conduirait alors à une 17-cétone 13β-14β (XIII) modifie l'activité optique de la manière attendue ([8]). Toujours dans l'hypothèse d'une fusion C/D 13α-14β, la R. M. N. ne permet de retenir que l'un des quatre arrangements possibles pour la jonction B/C : la configuration 8α-9β. En effet, elle seule autorise la disposition spatiale convenable pour interpréter, lors de la conversion de l'hydroxyle 11 en cétone, le déplacement chimique du méthyle en 8 vers les hauts champs (12 Hz) et le déblindage du méthyle en 14 (déplacement de 15 Hz environ vers les bas champs) ([9]).

L'adoption d'un enchaînement 8α-9β-13α-14β pour les jonctions du cycle C permettrait d'interpréter de manière cohérente le dichroïsme circulaire des différentes cétones en 11, épimères en 9 et en 13, que nous possédons :

— le dérivé 11-cétonique 9-iso (XVIII, F 240°, $\Delta\varepsilon_{302} = -2,14$) qui correspond, du point de vue des jonctions B/C et C/D, à l'antipode d'une 11-cétone stéroïde 9-iso [dispersion rotatoire $a = +92$, soit environ $+2$ en dichroïsme ([10])];

— le dérivé 11-cétonique 9.13-diiso (XVII) pour lequel nous n'avons pas trouvé de référence dans la littérature mais dont la projection dans les octants est en accord avec la valeur obtenue;

— le dérivé 11-cétonique 13-iso (XII) antipodal d'une 11-cétone stéroïde 13-iso [dispersion rotatoire $a = -187$, soit environ $-4$ en dichroïsme ([10])].

Mais il convient de remarquer que la forte activité optique de cette dernière cétone (XII) exigerait, pour être valablement interprétée ([11]), que le cycle C adopte la conformation croisée. Par ailleurs, on retrouve en R. M. N. sur les composés 13-iso les sens des déplacements chimiques déjà observés en série normale pour les méthyles en 8 et en 14. Ils ne peuvent être correctement expliqués que si le cycle C est sous forme chaise. De même, le blindage du méthyle en 8 par la cétone en 17, que nous avons constaté en série 13-iso, impliquerait aussi que le cycle C soit sous forme chaise. Cette contradiction fait peser un doute sur l'enchaînement 8α-9β-13α-14β auquel nous avaient conduits les résultats exposés plus haut.

Dans le même ordre d'idées, il faut enfin signaler le comportement assez particulier en R. M. N. du méthyle angulaire en 10. Si l'on se fonde sur

la détermination de squelette effectuée par Godtfredsen et Vangedal ([5]) d'une part, et sur la valeur du dichroïsme circulaire de la cétone en 3 ([1]), d'autre part, la jonction A/B serait 5α-10β. Le méthyle angulaire en 10 alors axial au cycle A devrait accuser un déplacement chimique de 15 Hz environ vers les bas champs lors de la conversion de l'hydroxyle 3 en cétone ([9]). Ce déplacement se manifeste bien sur les composés qui ne comportent pas de cétone en 11 mais la présence d'une fonction cétonique en 11 le fait disparaître. Il réapparaît, par contre, sur les dérivés 11-céto-niques de la série 13-iso.

*En résumé*, bien que l'enchaînement 5α-10β-8α-9β-13α-14β offre à certains points de vue une probabilité satisfaisante, le manque d'explication devant les anomalies relevées ne permet pas encore de l'affirmer sous la forme générale des résultats obtenus jusqu'ici.

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) R. Bucourt, M. Legrand, M. Vignau, J. Tessier et V. Delaroff, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2679.

([2]) Sur les formules, nous avons entouré d'un triangle les centres en 9 et 13 dont les configurations sont inverses de celle de l'acide fusidique. Mis à part la formule I, les traits pleins qui représentent les liaisons des substituants avec les noyaux n'ont aucune signification stérique.

([3]) Toutes les déterminations de dichroïsme circulaire ont été effectuées en dioxane.

([4]) L. Velluz et M. Legrand, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.

([5]) W. O. Godtfredsen et S. Vangedal, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1029.

([6]) D. Arigoni, W. von Daehne, W. O. Godtfredsen, A. Marquet et A. Melera, *Experientia*, 19, 1963, p. 521.

([7]) La substance à laquelle nous avions cru devoir attribuer la structure cétonique V dans notre Note précédente ([1]) s'est ensuite révélée être, en fait, le lactol VI.

([8]) J. Bascoul, *Thèse*, Montpellier, 1962.

([9]) R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 2054.

([10]) C. Djerassi et W. Klyne, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4929.

([11]) C. Djerassi et W. Klyne, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 48, 1962, p. 1093.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le carbure de manganèse* $Mn_{15}C_4$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bouchaud** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

De récents travaux [(1), (2), (12)] sur les carbures de fer ont montré l'isomorphisme du carbure de Hägg $Fe_5C_2$ et du carbure $Mn_5C_2$ et nous ont conduits à un nouvel examen des différentes phases du diagramme Mn-C [(3) à (11)].

Cette étude a permis de lever le doute sur l'existence d'un composé instable « $Mn_7C_2$ » mentionné par Kuo et Persson (8) et d'apporter des données précises quant à sa formule exacte et à sa structure jusqu'alors inconnue.

Nous avons préparé la phase décrite par Kuo et Persson par recuit d'une durée de 12 h au minimum en ampoule de quartz vide d'air d'un mélange de manganèse électrolytique à 99,9 % et de graphite. Le recuit est suivi d'une trempe brutale dans un bain glace-eau salée. Le domaine de stabilité de ce carbure est en effet très restreint et s'étend de 900 à 1000°. Cette préparation est délicate; d'une part, en effet, la tension de vapeur du manganèse est déjà sensible dès 850°C et il y a danger de réaction avec les réfractaires; d'autre part, le domaine d'existence de ce carbure se trouve très proche de ceux des carbures voisins $Mn_{23}C_6$ et $Mn_3C$.

L'interprétation des clichés Seeman-Bohlin (raie $K\alpha_1$ du fer) de ce composé pur conduit à une structure de symétrie hexagonale. La maille admet pour paramètre les valeurs

$$a = 7{,}492\ \text{Å} \qquad c = 12{,}070\ \text{Å} \qquad \frac{c}{a} = 1{,}61.$$

La teneur en carbone, déterminée avec précision par coulométrie est de 5,48 %. La densité de ce carbure 7,30 ± 0,05 conduit à la formule $Mn_{15}C_4$, en bon accord avec le pourcentage de carbone, et à un motif comprenant trois groupes $Mn_{15}C_4$ par maille. La formule $Mn_7C_2$ (5,9 % C) conduirait, par contre, à un nombre de 6,34 groupes par maille en prenant pour densité la valeur 7,3 trouvée expérimentalement.

La présence de chrome ou de fer destabilise ce carbure : apparaissent alors, en effet, les solutions solides stables $(Mn, Cr)_{23}C_6$, $(Mn, Cr)_7C_3$ et $(Fe, Mn)_3C$, $(Fe, Mn)_5C_2$.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) J. P. Sénateur et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1615.
(2) J. P. Sénateur et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3114.
(3) A. Westgren, *Jernkont. Ann.*, 10, 1933, p. 501.

(4) A. Westgren, *Jernkont. Ann.*, 6, 1935, p. 231.
(5) A. Westgren et G. Phragmen, *Kungl. Sw. Vet. Handlingar*, 2, nº 5, 1926, p. 1.
(6) E. Öhman, *Jernkont. Ann.*, 128, 1944, p. 13.
(7) M. Isobe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, nº 210, 1951, p. 469.
(8) K. Kuo et L. E. Persson, *J. Iron and Steel Inst.*, 178, 1954, p. 39.
(9) W. Epprecht, *Chimia*, 5, 1951, p. 49.
(10) Goldschmidt, *J. Iron and Steel Inst.*, 160, 1948, p. 345.
(11) Picon et Flahaut, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 62 et 534.
(12) R. Fruchart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2652.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry-sur-Seine, 15, rue Georges Urbain.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'hexafluoroplatinate de xénon obtenu par explosion de fil.* Note (*) de M. **Francis Mahieux**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons déjà décrit une méthode d'obtention de l'hexafluoroplatinate de xénon par explosion de fils [1].

En fait cette synthèse posait encore pour nous quelques problèmes. En effet la réaction

$$PtXeF_6 + 3H_2O \rightarrow PtO_2 + 6HF + Xe + 1/2O_2$$

devrait donner un mélange théorique de gaz à 2/3 de Xe et 1/3 de $O_2$. Or le résultat expérimental obtenu donnait un mélange $Xe/O_2$ à 50/50 [1]. De plus de nombreux essais reproductibles d'explosion de fils de platine nous ont donné un dépôt rouge sang dans le fluor pur (760 mm de mercure) et un dépôt jaune clair dans le mélange gazeux (760 mm de mercure) 6/7 fluor, 1/7 xénon. Ces couleurs ne correspondent guère à la première publication de Bartlett [2], mais à ses résultats plus récents [[3], [4]]. Il semble qu'on puisse envisager l'existence d'un mélange de composés solides.

Nous avons repris notre travail [1] avec un réacteur identique, mais en verre très léger (54 g) de façon à pouvoir réaliser des mesures pondérales. Nous opérons comme précédemment [1]. Le platine brûle par explosion de fil dans un mélange (à 760 mm de mercure) de fluor (6/7 du volume) et de xénon (1/7 du volume).

Ce réacteur une fois revenu à température ordinaire est mis sous vide et pesé à nouveau pour connaître le poids de gaz retenu dans la réaction. Le produit jaune déposé aux parois est alors hydrolysé, et le gaz dégagé lors de l'hydrolyse est introduit dans un ballon pour analyse au spectrographe de masse (marque Italelettronica).

Le ballon une fois nettoyé, séché, et mis sous vide, est pesé de nouveau pour déterminer le poids total de platine consommé dans la combustion.

Les résultats des pesées sont indiqués dans la liste ci-dessous :

poids $F_2$ introduit : 0,1495 g;
poids Xe introduit : 0,0946 g;
poids de platine consommé : 0,2286 g;
poids ($Xe + F_2$) fixé dans la réaction : 0,2101 g;
rendement de réaction ($Xe + F_2$) : 86,08 %;
analyse au spectrographe de masse : $O_2 = 47$ %, $Xe = 50$ %;
vapeur d'eau et impuretés : 3 %.

Nous retrouvons donc sensiblement la proportion 1/2 Xe, 1/2 $O_2$. Le calcul des proportions atomiques à partir de ces pesées donne la formule : $Pt_2F_{11,6}Xe_{1,05}$. A la précision des mesures [6], cette formule

est identifiable au *composé* $Pt_2F_{12}Xe$, qui peut s'écrire $(PtF_6)_2Xe$. Or Bartlett vient justement de caractériser ce composé (⁴). De plus par hydrolyse, il donne bien

$$(PtF_6)_2Xe + 6H_2O \rightarrow 2PtO_2 + 12HF + Xe + O_2,$$

c'est-à-dire *un mélange oxygène-xénon* à 50/50. Selon cette formule, il peut se former transitoirement à l'hydrolyse, de l'hydrate du peroxyde brun $PtO_3$, à son tour décomposé. Le produit insoluble obtenu à l'hydrolyse est effectivement brunâtre. On pourrait encore justifier ainsi le léger défaut d'oxygène constaté au spectrographe.

Enfin Edwards, Holloway et Peacock (⁵) ont récemment signalé son analogie avec les composés $XeF_2$, $2SbF_5$ et $XeF_2$, $2TaF_5$.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(¹) F. MAHIEUX, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1083.

(²) N. BARTLETT, *Proc. Chem. Soc.*, Grande-Bretagne, juin 1962, p. 218.

(³) N. BARTLETT, *American Scientist*, 51, 1963, p. 114-118.

(⁴) *Chem. Eng. News*, février 1963, p. 38-39.

(⁵) A. J. EDWARDS, J. H. HOLLOWAY et R. D. PEACOCK, *Proc. Chem. Soc.*, Grande-Bretagne, septembre 1963, p. 275-276.

(⁶) Le fluor n'a pu être épuré avec certitude à mieux de 99 % $F_2$. Par ailleurs l'excès de xénon et le défaut de fluor, bien que faibles, peuvent être dus à la formation simultanée de composés comme $XeF_2$, ou $XePtF_6$.

(*Laboratoires Centraux, Société l'Air Liquide,*
28, *rue de la Grange-aux-Belles, Paris,* 10e.)

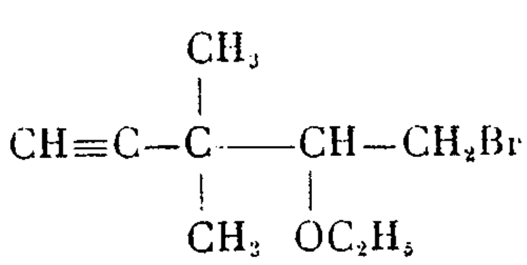
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du dibromo-1.2 éthoxy-1 éthane sur le bromo-1 méthyl-3 butadiène-1.2 et le bromo-1 méthyl-3 pentadiène-1.2.* Note (*) de M. **Gilbert Peiffer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dibromo-1.2 éthoxy-1 éthane opposé au magnésien du bromo-1 méthyl-3 butadiène-1.2 conduit, d'une part au bromo-1 éthoxy-2 diméthyl-3.3 pentyne-4 par transposition rétropropargylique (Rdt 50 %), d'autre part au mélange de bromo-1 éthoxy-2 méthyl-5 hexadiène-3.5 et de bromo-1 éthoxy-2 méthyl-5 hexyne-3 (Rdt 25 %). Le traitement au zinc dans le butanol conduit aux carbures correspondants. Le magnésien du bromo-1 méthyl-3 pentadiène-1.2 réagit de façon identique. L'utilisation des bromures α acétyléniques isomères des bromoallènes précités, donne les mêmes composés.

La possibilité d'atteindre les bromoallènes substitués comportant l'enchaînement $>C=C=C<^{H}_{Br}$ [(1), (2)], par transposition des bromures α acétyléniques en présence de bromure cuivreux, et surtout de préparer les organomagnésiens correspondants (3), nous a conduit à étudier leur réactivité vis-à-vis du dibromo-1.2 éthoxy-1 éthane.

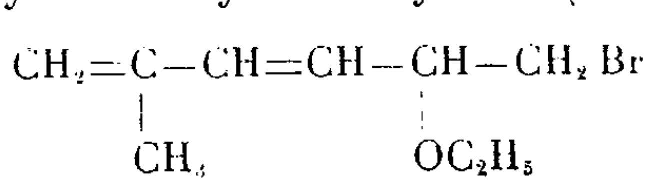
Pasternak (4) a montré que ces organomagnésiens étaient inactifs lorsqu'ils étaient opposés à des halogénures d'alcoyles ou des bromures α insaturés en l'absence de catalyseur. Seuls les dérivés carbonylés réagissent pour donner par transposition rétropropargylique, exclusivement l'alcool à fonction acétylénique vraie.

Avec le dibromo-1.2 éthoxy-1 éthane la condensation a lieu au reflux de l'éther. Il est toutefois préférable d'additionner l'éther dibromé en solution dans du tétrahydrofuranne anhydre pour éviter la formation d'importants résidus indistillables. Dans le cas du bromo-1 méthyl-3 butadiène-1.2, nous obtenons le bromo-1 éthoxy-2 diméthyl-3.3 pentyne-4 (Rdt 50 %) :



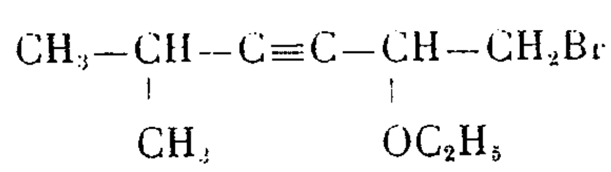
(I)

et un mélange de bromo-1 éthoxy-2 méthyl-5 hexadiène-3.5 et de bromo-1 éthoxy-2 méthyl-5 hexyne-3 (Rdt 25 %) :



(II)

et



(III)

Ce mélange n'a pu être séparé par distillation par suite d'une polymérisation importante et d'un début de décomposition.

La formation du composé (I) s'explique très simplement en examinant la structure du magnésien. La théorie d'ensemble proposée par Ch. Prévost [(5), (6)] sur la genèse des organométalliques solvatés permet d'admettre l'existence au sein de l'éther du carbanion :

$$\overset{\delta}{C}H{=}C{-}\overset{\delta'}{C}{-}CH_3 \quad (\text{avec } CH_3 \text{ sur le C en } \delta')$$

et la formation de l'organométallique

$$BrMg{-}CH{=}C{=}C(CH_3){-}CH_3,$$

le spectre infrarouge du magnésien présente en effet à 1905 $cm^{-1}$ une bande extrêmement nette et très prononcée, caractéristique de la structure allénique.

La condensation de l'éther dibromé s'accompagne d'un retournement de structure par transfert électronique circulaire [(5), (7)]. Il est possible que les composés (II) et (III), proviennent d'une isomérisation de l'allénique

$$CH_3{-}C(CH_3){=}C{=}CH{-}CH(OC_2H_5){-}CH_2Br$$

qu'on devrait théoriquement obtenir. Sans doute avons-nous là un nouvel exemple de transposition allényl-diénique.

Des résultats en tous points comparables ont été obtenus à partir du magnésien du bromo-1 méthyl-3 pentadiène-1.2.

Afin d'obtenir les composés alléniques, nous avons condensé l'éther dibromé en présence de 2 % de bromure cuivreux. Le spectre infrarouge du produit brut ne révèle la présence d'aucun enchaînement allénique, par contre le catalyseur favorise dans une très grande mesure la formation des composés diéniques (Rdts atteignant 50 %).

Les produits préparés ont été traités par du zinc dans le butanol pour enlever l'atome de brome et le groupement éthoxy. Avec la technique décrite par Bertrand (8), nous avons obtenu les carbures correspondants, c'est-à-dire des énynes avec les composés (I) et (III) et des triènes avec le composé (II). Par distillation la séparation de ces carbures est possible.

*Étude expérimentale.* — Les organomagnésiens sont préparés selon le mode opératoire décrit par Pasternak (3). On additionne l'éther dibromé (90 % de la quantité théorique) en solution dans son volume de tétrahydrofuranne anhydre. L'addition est réglée de façon à maintenir un léger reflux d'éther. Lorsque le tiers environ est ajouté, il apparaît dans le ballon un précipité blanc de bromure de magnésium de plus en plus abondant, et qui oblige à diluer le milieu par addition d'éther anhydre.

On laisse reposer une nuit. L'hydrolyse est effectuée par l'eau glacée. Après plusieurs lavage pour éliminer le tétrahydrofuranne, on sèche sur carbonate de potassium. Par distillation, on obtient :

le bromo-1 éthoxy-2 diméthyl-3.3 pentyne-4 ($C_9H_{15}OBr$) : $\acute{E}_{1,7}$ 42°C; $n_d^{20}$ 1,4667; $d_4^{20}$ 1,184; R. M., calculé 51,18; trouvé 51,23;

le bromo-1 éthoxy-2 méthyl-3 éthyl-3 pentyne-4 ($C_{10}H_{17}OBr$) : $\acute{E}_{0,8}$ 53°C; $n_d^{20}$ 1,4738; $d_4^{20}$ 1,180; R. M., calculé 55,79; trouvé 55,48.

Nous ne donnerons pas les constantes des autres composés difficilement séparables par distillation.

Sous l'action du zinc en suspension dans le butanol, les produits décrits perdent leur groupement éthoxy et leur atome de brome, et donnent naissance aux carbures correspondants avec de bons rendements. L'appareillage est celui indiqué par Bertrand [8]. Il faut 2,5 at-g de zinc et 400 ml d'alcool butylique pour une mole de produit. Durée de l'opération : 6 à 8 h. Le mélange carbure butanol recueilli est additionné de 50 ml d'éthanol absolu, et le tout est distillé sur colonne. L'azéotrope carbure-alcool éthylique qui distille est lavé plusieurs fois à l'eau et séché sur carbonate de potassium. Une dernière rectification donne le carbure pur. On obtient :

le diméthyl-3.3 pentène-1 yne-4 ($C_7H_{10}$) : É 67,5°C; $n_d^{20}$ 1,4050; $d_4^{20}$ 0,721; R. M., calculé 32,06; trouvé 31,96;

le méthyl-3 éthyl-3 pentène-1 yne-4 ($C_8H_{12}$) : É 97°C; $n_d^{20}$ 1,4185; $d_4^{20}$ 0,750; R. M., calculé 36,66; trouvé 36,34;

le méthyl-5 hexène-1 yne-3 ($C_7H_{10}$) : É 98,5°C; $n_d^{20}$ 1,4545; $d_4^{20}$ 0,768; R. M., calculé 32,06; trouvé 33,09;

le méthyl-2 hexatriène-1.3.5 ($C_7H_{10}$) : É 101°C; $n_d^{20}$ 1,4621; $d_4^{20}$ 0,770; R. M., calculé 33,12; trouvé 33,57; ce carbure n'est pas pur et contient 10 % du précédent;

le méthyl-5 heptène-1 yne-3 ($C_8H_{12}$) : É 120,5°C; $n_d^{20}$ 1,4470; $d_4^{20}$ 0,768; R. M., calculé 36,66; trouvé 37,57.

Il ne nous a pas été possible d'isoler à un état de pureté suffisant le méthyl-3 heptatriène-2.4.6.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) TH. L. JACOBS et W. L. PETTY, *J. Organic Chemistry*, 1963, p. 1360.

(2) Y. PASTERNAK, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2121.

(3) Y. PASTERNAK, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1750.

(4) Y. PASTERNAK, *Thèse* (sous presse).

(5) CH. PRÉVOST, M. GAUDEMAR, L. MIGINIAC, F. BARDONE-GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 679.

(6) CH. PRÉVOST, *Ann. Chim.*, 10, 1928, p. 113.

(7) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 974.

(8) M. BERTRAND, *Thèse*, Marseille, avril 1959.

*(Département de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Marseille.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Métallation et formation de carbanions en milieu basique; emploi du « H. M. P. T. » (1) comme solvant.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny**, MM. **Jean Normant** et **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Divers hydrocarbures à caractère acide sont métallés en milieu HMPT par RMgX et, mieux, par $R_2NMgX$, et par les dérivés alcalins (hydrures et amidures). Plusieurs réactions typiques des carbanions y sont facilement réalisables à froid ou à température ambiante.

La substitution de l'hydrogène sur un carbone par un groupe MgX est limitée à quelques composés présentant un caractère suffisamment « acide ». Elle est généralement effectuée dans un solvant peu basique : éther ou éther + hydrocarbure, à une température d'autant plus élevée que le substrat est moins acide.

| Composé. | pKa (a). | Milieu. | t (°C). | Milieu. | t (°C) (d). |
|---|---|---|---|---|---|
| I. Cyclopentadiène....... | 17 | Éther (b) | 35 | HMPT | - |
| II. Indène............... | 21 | Toluène | 100 | HMPT | 30 |
| III. Fluorène............. | 25 | Xylène | 135-140 | HMPT | 40 |
| IV. $Ph_3CH$............... | 33 (c) | - | - | HMPT | 90 |
| V. $Ph_2CH_2$.............. | 35 (c) | - | - | HMPT | 100 |

(a) Valeurs moyennes relevées dans la littérature.
(b) Généralement effectuée dans éther + $C_6H_6$.
(c) Non substitués même à 85°.
(d) Valeurs approximatives.

Nous avons pensé que ces échanges devaient être réalisables à une température plus basse dans des solvants basiques aptes à fixer le proton, mais qui doivent cependant être inertes vis-à-vis des Grignards. Ces conditions imposent un choix très limité du solvant : tétraméthylurée et HMPT. Ce dernier est particulièrement indiqué et a d'ailleurs déjà reçu des applications dans le domaine des magnésiens [(2), (3), (4)].

Cette hypothèse a été confirmée : le seuil de réaction (apparition de la couleur rouge des carbanions) est nettement abaissé et celle-ci devient possible avec IV et V. Toute chose égale d'ailleurs, l'échange est encore plus aisé quand on prend comme agent de métallation un amino-magnésien ($Ét_2$ NMgX) (5) au lieu d'un magnésien au carbone (iso-Pr. MgCl), la réaction s'effectuant à température ambiante.

Ce solvant est apte à provoquer des migrations prototropiques, soit seul (isomérisation du butyl-indène), soit en présence de RMgX (transformation de l'allylbenzène en propénylbenzène), mais, dans ce cas, il peut y avoir en outre polycondensation du carbanion (cas notamment des composés —CH=CH—$CH_2$—CH= et —CH=CH—$CH_2$—C≡C—).

Les composés dihydrés : dihydro-1.4 benzène (VI), dihydro-1.4 naphtalène (VII) et dihydro-9.10 anthracène (VIII) sont déshydrogénés [surtout (VI) et (VII)] et partiellement polymérisés (VII) ou métallés (VIII).

Les Grignards formés ont été caractérisés par carbonatation ou alcoylation, il a été confirmé que le HMPT favorise ces réactions de condensations (3).

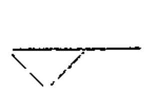
Les réactions de métallation et de formation de carbanions par l'emploi de dérivés alcalins (hydrures et amidures) sont possibles dans d'autres solvants. Toutefois, tandis que $Ph_2CH_2$ n'est pas métallé, même à chaud, ni par HNa + $HCONMe_2$, ni par tert. BuOK + $Me_2SO$, il donne rapidement un dérivé alcalin dans le HMPT vers 60°.

Les composés relativement « acides » (malonates, β-dicétones, esters β-cétoniques, cyanure de benzyle, etc.) réagissent à froid même parfois en présence de KOH sèche; ils ont conduit à des dérivés mono- et dialcoylés.

Toutefois, la picoline α et les alcynes-1 donnent des réactions aberrantes. Ainsi l'hexyne-1 est totalement isomérisé en un mélange d'hexynes bisubstitués. Mais la formation d'alcynure est possible dans le THF et l'alcoylation ultérieure par RX se fait dans de très bonnes conditions dans le HMPT (6).

Les agents alcalins en milieu HMPT provoquent d'ailleurs diverses isomérisations ou polymérisations. A froid, l'allylbenzène est transformé en propénylbenzène. Dans les mêmes conditions, on a observé diverses éliminations (ou cyclisations) :

$$Ph.CH_2Cl \rightarrow Ph.CH{=}CH.Ph$$
$$Ph.CH{=}CHBr \rightarrow Ph.C{\equiv}CH$$

$Cl(CH_2)_3CN$ →  CN

ainsi que des additions nucléophiles :

$$^{\ominus}CCl_3 \text{ à } {>}C{=}O.$$

Le HMPT dissout lentement à froid les métaux alcalins en donnant des solutions bleu noir (avec Na). Ces solutions provoquent à froid, à côté de rupture, la migration des liaisons doubles et triples :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}A \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}A, \quad A{=}OR, NR_2$$
$$R{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}OR \rightarrow R{-}CH{=}C{=}CH{-}OR$$

et des condensations (7)

$$Ph.CH{=}CH{-}Ph \xrightarrow[2/H_2O]{1/HMPT+Na} Ph{-}CH_2{-}CH(Ph){-}CH(Ph){-}CH_2{-}Ph$$

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) HMPT ou hexaméthylphosphorotriamide : $OP(NMe_2)_3$.

(2) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1436.

(3) J. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1888.

(4) Mme J. FAUVARQUE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1964.

(5) $CH_3$, Ph $>$N--MgX ne convient pas.

(6) Le HMPT convient aussi très bien pour l'alcoylation à l'azote (phtalimide, phénothiazine, etc.).

(7) Les détails expérimentaux paraîtront au *Bulletin de la Société Chimique de France*.

*(Laboratoire de Synthèse organique, Sorbonne.)*

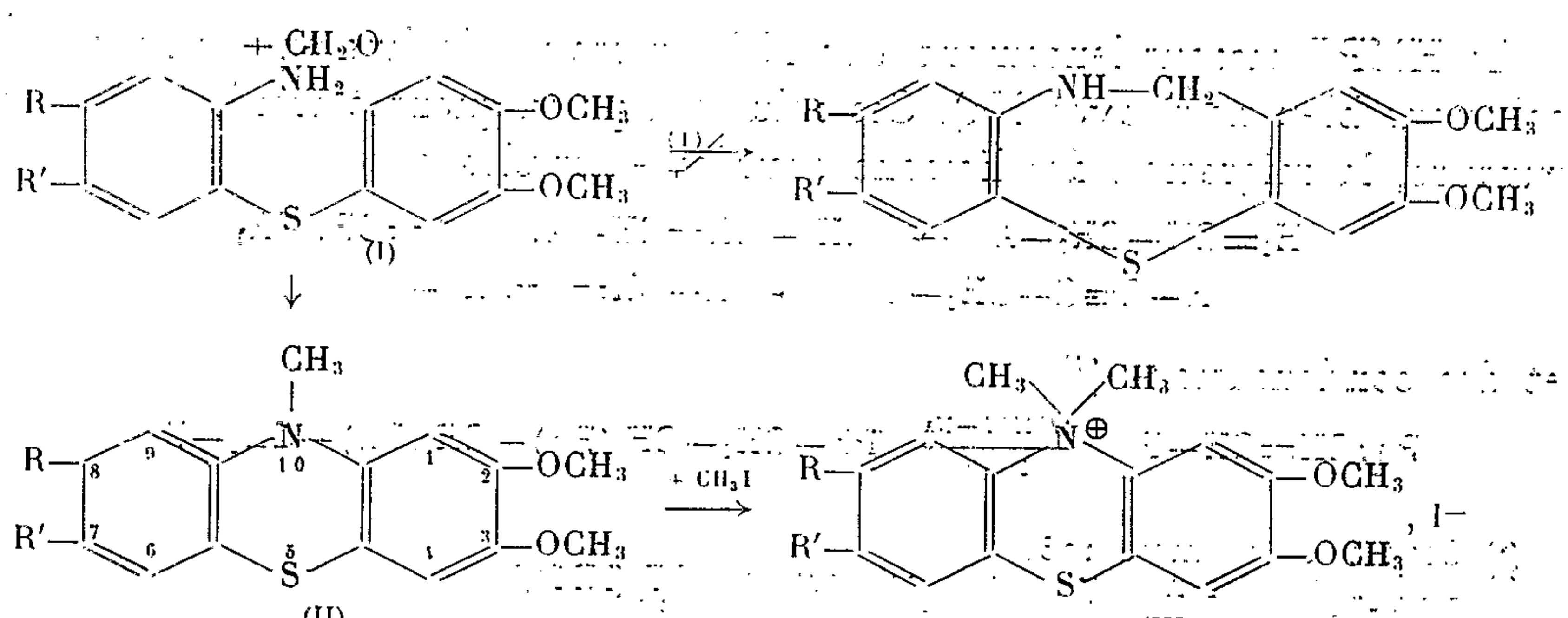
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des diméthoxy-2.3 méthyl-10 phénothiazines.* Note (*) de M. **Raymond Quelet**, Mme **Colette Broquet** et M. **Panayotis Catsoulacos**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'amino-2 (diméthoxy-3'.4' phénylthio)-benzène et ses dérivés substitués sur le noyau aminé sont cyclisés en N-méthyl phénothiazines par condensation avec le méthanal sous l'action de $H_2SO_4$.

Dans une Note précédente (1), il a été montré que les N-acyl et N-benzoyl amino-2 (diméthoxy-3'.4' phénylthio)-benzènes se cyclisaient sous l'action de l'acide polyphosphorique en donnant, dans de bonnes conditions, les dibenzothiazépines correspondants.

Cette réaction de cyclisation est comparable, par son mécanisme, à celle qui se produit dans la synthèse des dihydroisoquinoléines par la méthode de Bischler et Napiéralski (action de $POCl_3$ ou de $P_2O_5$ sur les amides de la β-phényl éthylamine). On sait, d'autre part, qu'une cyclisation analogue s'effectue, selon Pictet et Spengler, en condensant en milieu acide la β-phényléthylamine avec les aldéhydes; elle conduit à des tétrahydro-isoquinoléines.

Par analogie, nous avions pensé pouvoir obtenir des dihydrodibenzothiazépines en soumettant nos amino-2 phénylthiobenzènes à l'action du formol en milieu sulfurique [réaction (I)]. Or, en effectuant cette condensation nous avons obtenu, avec des rendements variant suivant les cas de 48 à 65 %, les N-méthyl phénothiazines correspondantes (II).



Une telle réaction a déjà été signalée par Eiser et Ullmann (2) qui ont obtenu, par action du formol et de l'acide sulfurique sur l'amino-2 (méthyl-4' phénylthio)-1 anthraquinone, la N-méthyl anthraquino-benzothiazine correspondante; à notre connaissance, il ne semble pas qu'elle ait été utilisée pour la synthèse de dibenzo para-thiazines.

Des essais effectués en remplaçant le formol par un autre aldéhyde ont donné des résultats négatifs. Ces essais seront poursuivis dans le but d'étudier systématiquement la réaction et d'en rechercher le mécanisme.

Les cyclisations décrites ici ont été effectuées avec les amino sulfures suivants : d'une part l'*amino*-2 (*diméthoxy*-3'.4' *phénylthio*)-*benzène* (I, R = R' = H) et l'*amino*-2 *diméthoxy*-4.5 (*diméthoxy*-3'.4' *phénylthio*) *benzène* (I, R = R' = $OCH_3$) signalés précédemment [1]; d'autre part, l'*amino*-2 *méthyl*-5 (*diméthoxy*-3'.4' *phénylthio*) *benzène* (I, R = H, R' = $CH_3$), F 59° et l'*amino*-2 *méthoxy*-4 (*diméthoxy*-3'.4' *phénylthio*) *benzène* (I, R = $OCH_3$, R' = H), F 73° préparés respectivement, le premier à partir du bromo-4 nitro-3 anisole, le second à partir du bromo-3 acétamido-4 toluène suivant des procédés déjà décrits [3].

Les phénothiazines obtenues sont des produits jaunes; les dihydro-dibenzothiazépines correspondants sont incolores [1]. Elles sont faiblement basiques et ne donnent pas de picrate ou de chlorhydrate stables. Par contre, elles fixent une molécule d'iodure de méthyle en donnant des iodométhylates très peu solubles dans l'eau.

Leur structure est vérifiée par l'étude des spectres infrarouges dans lesquels on remarque en particulier la disparition de la bande caractéristique de la liaison N—H (dans la région 3 500 $cm^{-1}$).

*Condensation avec le méthanal.* — La transformation en N-méthyl phénothiazine s'effectue de la façon suivante : l'amino-sulfure (1,5 g) est dissous dans l'acide acétique (15 ml); on ajoute 1 ml de formol à 30 % et 1 ml d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe à 55-60° pendant 40 mn. Le mélange est ensuite versé dans l'eau glacée; on neutralise par la soude diluée et on extrait au benzène. L'élimination du benzène laisse une masse résineuse qu'on purifie par chromatographie sur alumine (éluant : benzène).

La transformation en iodométhylate s'effectue en chauffant la phénothiazine avec un excès d'iodure de méthyle dans l'alcool absolu ou le benzène anhydre. Le sel précipite par refroidissement.

*Méthyl*-10 *diméthoxy*-2.3 *phénothiazine* (II, R = R' = H), poudre jaune F 135° (mélange de benzène-cyclohexane), Rdt 54 %.

*Analyse :* $C_{15}H_{15}O_2NS$, calculé %, C 65,90; H 5,50; N 5,12; S 11,72; trouvé %, C 66,40; H 6,01; N 5,31; S 12,10.

*Iodométhylate*, F 203°.

*Diméthyl*-7.10 *diméthoxy*-2.3 *phénothiazine* (II, R = H, R' = $CH_3$), poudre jaune, F 114° (méthanol), Rdt 60 %.

*Analyse :* $C_{16}H_{17}O_2NS$, calculé %, C 66,90; H 5,92; N 4,87; trouvé %, C 66,11; H 6,23; N 5,10.

*Iodométhylate*, F 145°.

*Méthyl*-10 *triméthoxy*-2.3.7 *phénothiazine* (II, R = $OCH_3$, R' = H), aiguilles jaunes, F 183° (acétone-méthanol), Rdt 63 %.

*Analyse :* $C_{16}H_{17}O_3NS$, calculé %, C 63,36; H 5,61; N 4,62; trouvé %, C 62,98; H 5,43; N 4,72.

*Iodométhylate*, F 220-221°.

*Méthyl*-10 *tétraméthoxy*-2.3.7.8 *phénothiazine* (II, R = R' = $OCH_3$), aiguilles jaunes, F 173° (éthanol), Rdt 48 %.

*Analyse :* $C_{17}H_{19}O_4NS$, calculé %, C 61,26; H 5,70; N 4,20; S 9,61; trouvé %, C 61,46; H 5,90; N 4,28; S 9,82.

*Iodométhylate*, F 202°.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) R. QUELET et P. CATSOULACOS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 125.

(2) EISER et ULLMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 49, 1916, p. 2154.

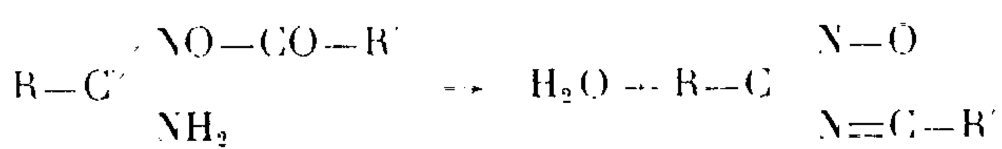
(3) R. QUELET, E. MATARASSO-TCHIROUKHINE et P. CATSOULACOS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 257.

*(Laboratoire de Chimie Organique II de la Faculté des Sciences de Paris.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les amino-3 amidoximes. Passage des dérivés acylés de l'amino-3 propanamidoxime aux oxadiazoles-1.2.4 correspondants. Action des aldéhydes sur l'amino-3 propanamidoxime.* Note (*) de M<sup></sup>lle **Huguette Gonçalves** et M. **Jean Barrans**, transmise par M. Max Mousseron.

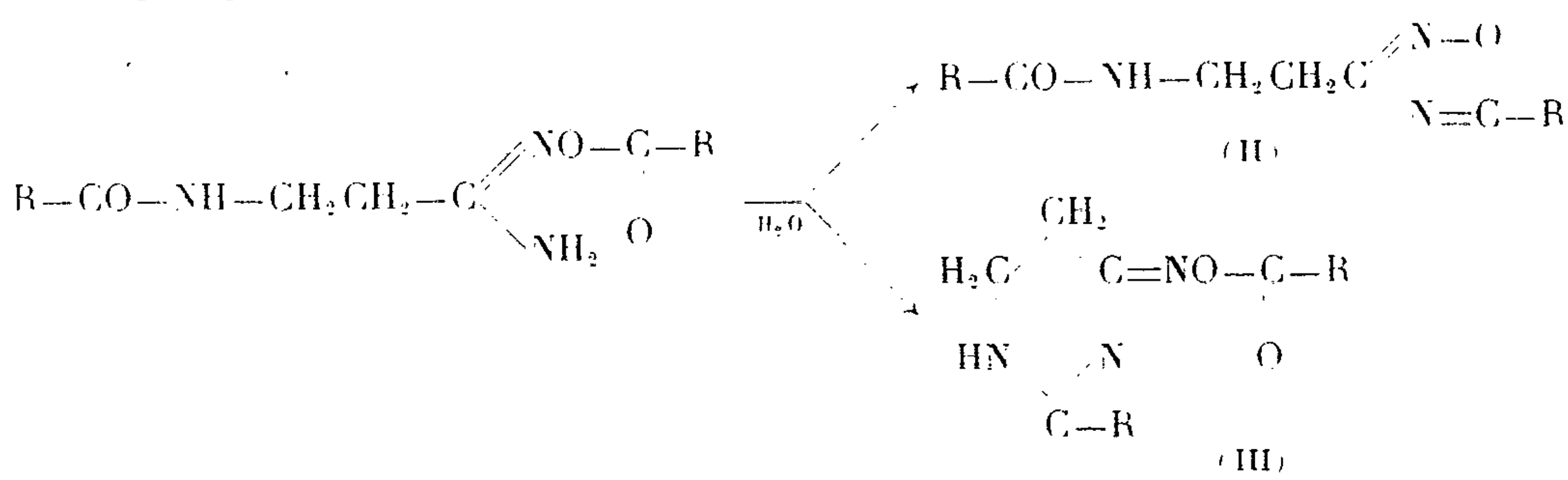
Par action de la chaleur, les acylamino-3 (O-acyl) propanamidoximes conduisent à des dérivés disubstitués de l'oxadiazole-1.2.4. Une ou deux molécules d'aldéhyde réagissent sur une molécule d'amino-3 propanamidoxime, pour donner, après élimination d'une ou deux molécules d'eau, des composés dont la structure reste à établir.

Passage des dérivés acylés de l'amino-3 propanamidoxime aux oxadiazoles correspondants. — Les esters carboxyliques d'amidoxime se cyclisent en donnant des dérivés disubstitués de l'oxadiazole-1.2.4 (I) (1) :



(I)

La réaction, exothermique, est déclenchée par chauffage et s'entretient ensuite d'elle-même. On peut imaginer que les acylamino-3 (O-acyl) propanamidoximes (décrits précédemment) se comportent de la même façon, ou encore que la cyclisation se fait entre le carbonyle amidique et le groupement $NH_2$ de la fonction amidoxime (III)

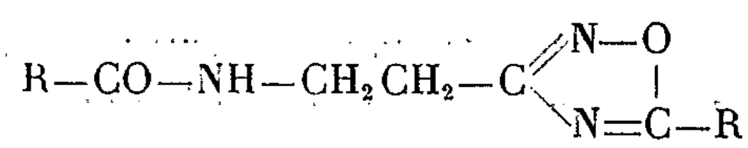


Or la bande de vibration de valence du carbonyle ester présente dans les spectres des acylamino-3 (O-acyl) propanamidoximes, disparaît dans les spectres des produits de condensation. Il s'est donc formé des (acylamino-2 éthyl)-3 aryl (ou alcoyl)-5 oxadiazoles-1.2.4 (II).

Le tableau I donne les constantes physiques et les analyses de ces nouveaux dérivés de l'oxadiazole-1.2.4.

Action des aldéhydes sur l'amino-3 propanamidoxime. — 1. *Réaction entre une molécule d'aldéhyde et une molécule d'amino-3 propanamidoxime.* — Alors que les amidoximes à fonction simple donnent avec les aldéhydes des oxadiazolines R—C(=N—O)(NH—CH—R′) (2), l'amino-2 phényl-2

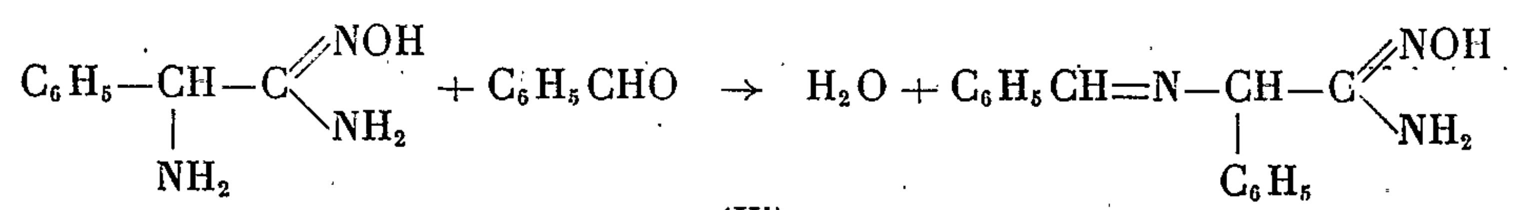
TABLEAU I.



(II)

| R. | F (°F), É (°C/0,1 mmHg). | C % calc. | C % tr. | H % calc. | H % tr. | N % calc. | N % tr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$.............. | F 50-51 | 49,75 | 49,73 | 6,56 | 6,68 | 24,87 | 24,73 |
| $CH_3CH_2$.......... | F 27-28 ; É 124-125 | 54,87 | 54,87 | 7,68 | 7,89 | 21,33 | 21,21 |
| $CH_3CH_2CH_2$...... | É 133-134 ; $n_D^{20}$ 1,4740 ; $d_4^{20}$ 1,052 | 58,72 | 58,63 | 8,51 | 8,51 | 18,68 | 18,86 |
| $C_6H_5$............. | F 144-145 | 69,68 | 69,65 | 5,16 | 5,26 | 14,34 | 14,53 |
| $C_6H_5CH{=}CH$..... | É 142-143 | 73,10 | 72,98 | 5,55 | 5,63 | 12,18 | 12,47 |

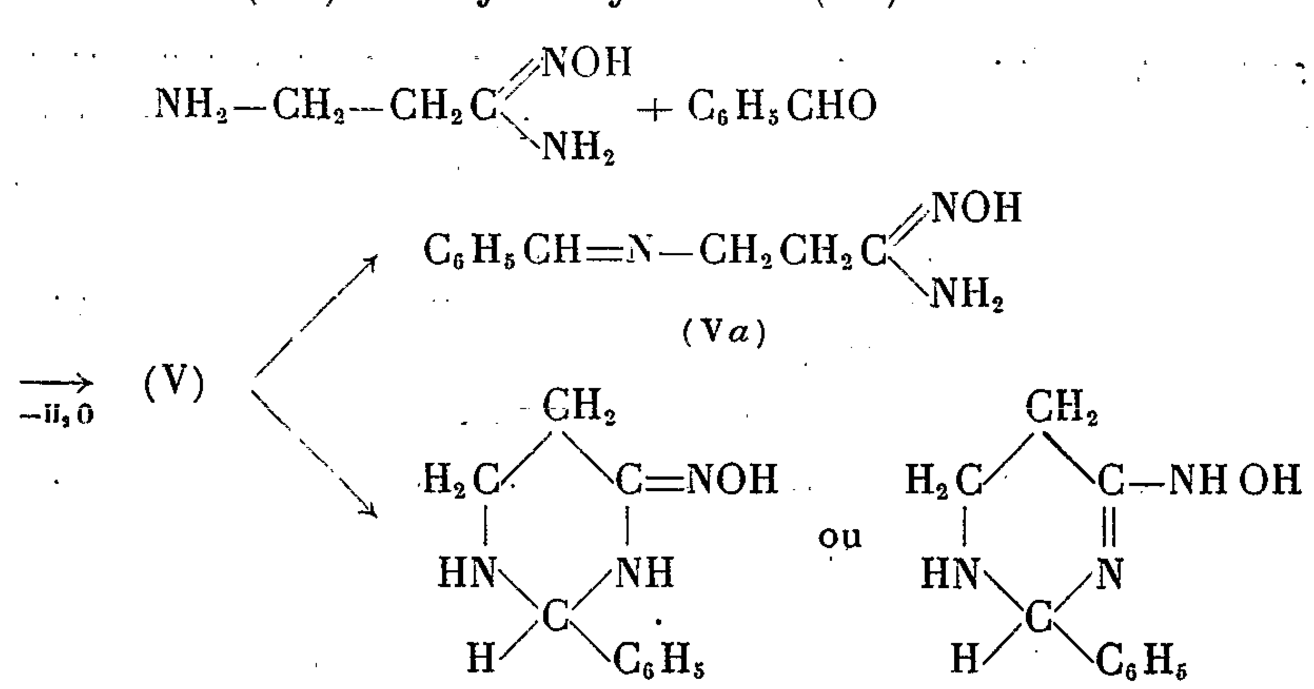
acémidoxime donne une iminoamidoxime (IV) (3). Le groupement $NH_2$ de la fonction amidoxime est moins réactif vis-à-vis des aldéhydes que le groupement amine vrai :



(IV)

Traitée par le benzaldéhyde dans les mêmes conditions, l'amino-3 propanamidoxime conduit à un produit (V) qui donne avec le chlorure ferrique une coloration noirâtre virant au rouge au bout de quelques minutes (les amidoximes donnent avec le chlorure ferrique une coloration rouge brun qui apparaît immédiatement).

L'analyse de ce produit indique que la réaction s'est faite avec élimination d'une molécule d'eau entre une molécule d'amino-3 propanamidoxime et une molécule d'aldéhyde. Le composé (V) peut, *a priori*, être une imino-3 propanamidoxime (V*a*) ou un composé hétérocyclique à fonction oxime (V*b*) ou hydroxylamine (V*c*).



(V*a*) (V*b*) (V*c*)

Le spectre du composé (V) en solution dans le tétrachlorure de carbone présente une bande d'absorption à 3 616 cm$^{-1}$ (OH libre) et deux bandes à 3 496 et 3 367 cm$^{-1}$ (NH libre). Ceci est compatible avec la formule (V*a*) — auquel cas les trois bandes proviendraient de la fonction amidoxime — mais n'exclut pas complètement la formule (V*b*) ou (V*c*).

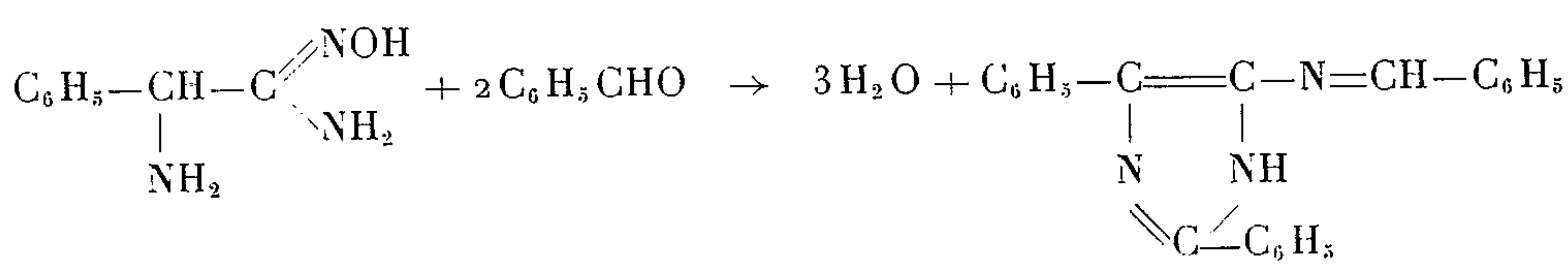
Le propanal donne dans les mêmes conditions avec l'amino-3 propanamidoxime, une réaction identique; le composé (VI) obtenu, insoluble dans le tétrachlorure de carbone, a été spectrographié à l'état solide. Aucune indication précise sur sa structure n'a pu être déduite de cette étude spectrographique.

Points de fusion et analyses des produits obtenus :

(V) F 128-130°. *Analyse :* $C_{10}H_{13}N_3O$, calculé %, C 62,88; H 6,86; N 22,00; trouvé %, C 62,80; H 6,91; N 21,86.

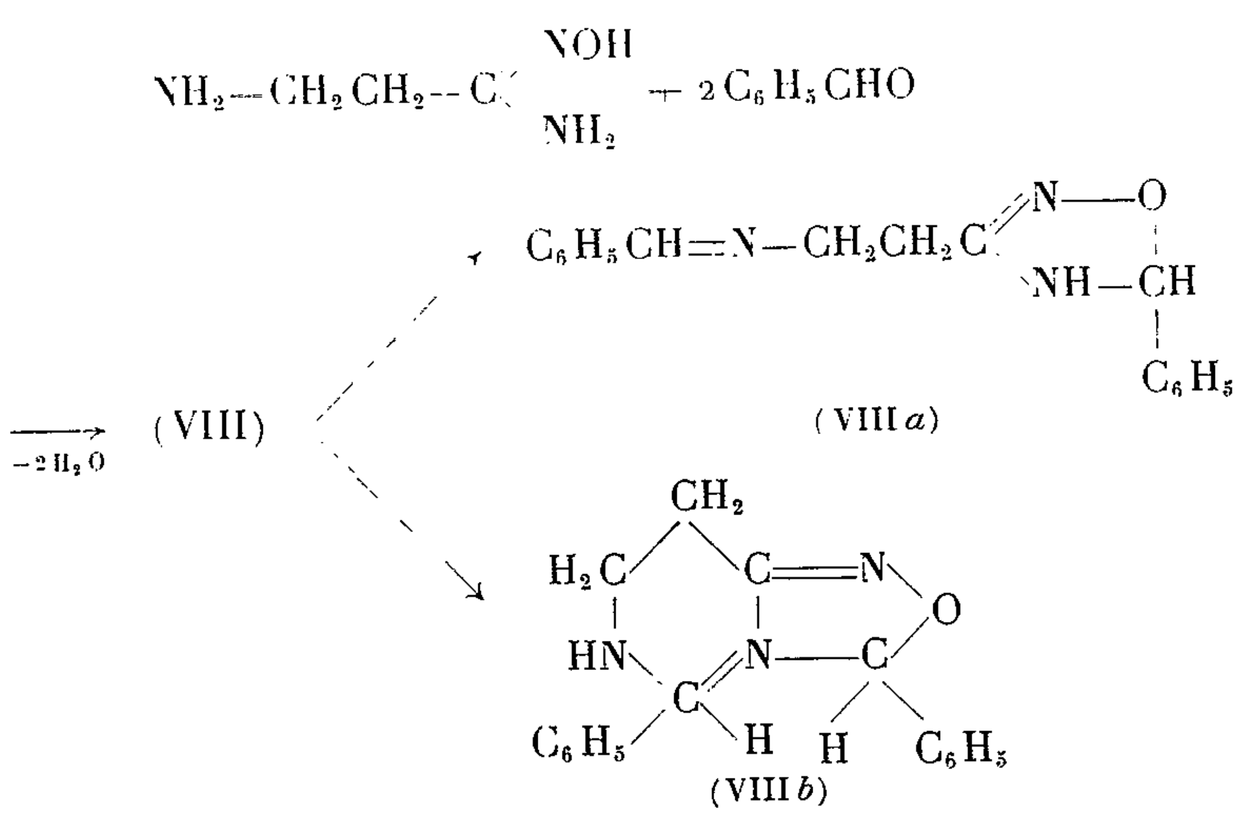
(VI) F 123-125°. *Analyse :* $C_6H_{13}N_3O$, calculé %, C 50,39; H 9,16, N 29,39; trouvé %, C 50,83; H 9,16; N 29,13.

2. *Réaction entre deux molécules d'aldéhyde et une molécule d'amino-3 propanamidoxime.* — Barrans [3] a montré que deux molécules de benzaldéhyde réagissent sur une molécule d'amino-2 phényl-2 acétamidoxime pour donner un dérivé de l'amino-4 imidazole (VII) avec élimination de trois molécules d'eau :



(VII)

Dans les mêmes conditions, une molécule d'amino-3 propanamidoxime réagit sur deux molécules de benzaldéhyde avec élimination de deux molécules d'eau seulement : le produit formé peut, *a priori*, être représenté par les formules (VIII*a*) ou (VIII*b*) :



Le spectre d'absorption de ce composé en solution dans le tétrachlorure de carbone présente une seule bande à 3 345 $cm^{-1}$ que nous pouvons attribuer à une vibration de valence NH. Les structures (VIII *a*) et (VIII *b*) comportent l'une et l'autre un groupement NH, l'incertitude sur la structure exacte de (VIII) n'est donc pas levée. Mais on peut remarquer que la fréquence de cette bande diffère de celle observée dans les H-4.5 oxadiazolines-1.2.4 : 3 400 $cm^{-1}$ environ ([3]).

(VIII) F 129-131°. *Analyse :* $C_{17}H_{17}N_3O$, calculé %, C 73,18; H 6,14; N 15,06; trouvé %, C 73,34; H 6,29; N 14,99.

L'étude des composés (V), (VI) et (VIII) est en cours.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) F. Tiemann et Krüger, *Ber.*, 17, 1884, p. 1685.

(2) F. Tiemann, *Ber.*, 22, 1889, p. 2412.

(3) J. Barrans, *Thèse* [*Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 25, 1961 (imprimé en 1963), p. 8].

(*C. N. R. S., Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La synthèse du désoxy-3 α-D-galactose phosphate-1*. Note (*) de M. **Kostas Antonakis**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La synthèse des désoxy-3 (α et β)-D-galactose phosphates-1 est décrite. Certaines propriétés de ces désoxysucres phosphorylés sont présentées et l'intérêt biologique de l'isomère α est indiqué.

L'action du diphényl-phosphate d'argent sur un acétobromo-1 sucre donne la forme α de l'hexose ou pentose-phosphate-1 [(1), (2)], tandis que l'action du dibenzyl-phosphate d'argent sur le même acétobromosucre conduit généralement à l'isomère β [(3), (4), (5)].

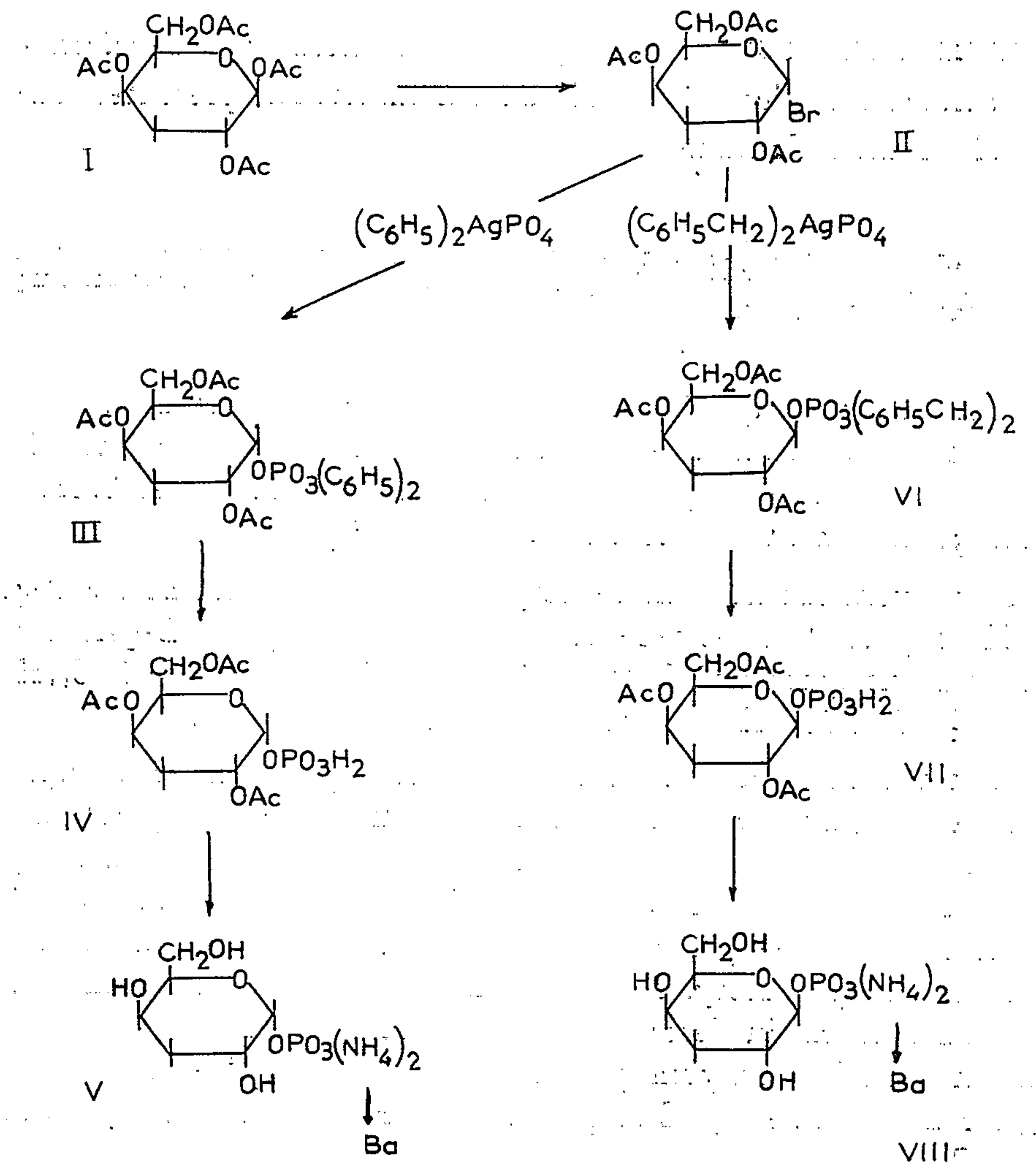
A. Nous avons obtenu le tri-O-acétyl-2.4.6 désoxy-3 bromo-1-α-D-galactose (II) à partir du tétra-O-acétyl-1.2.4.6 désoxy-3 β-D-galactose (I) que nous avons synthétisé. $[\alpha]_D^{25}$ — 25 ($c = 2$, $CHCl_3$), F 106°,5. $C_{14}H_{20}O_9$, calculé %, C 50,56; H 6,01; trouvé %, C 49,82; H 5,80.

Sur l'acétobromosucre (II) nous avons fait agir, à chaud, le diphényl-phosphate d'argent, préparé selon Posternak (2); cette opération nous a conduit au tri-O-acétyl-2.4.6 désoxy-3 α-D-galactose diphényl-phosphate-1 (III) que nous n'avons pas isolé à l'état cristallin. La déphénylation est effectuée par hydrogénolyse sur platine Adams et l'élimination des groupes acétyles par l'ammoniac en solution méthanolique; le sel d'ammonium du désoxy-3 α-D-galactose phosphate-1 (V) est alors transformé en sel de baryum que nous avons isolé. $[\alpha]_D^{25}$ + 4 ($c = 1$, eau). $C_6H_{11}O_8P\,Ba$, calculé %, C 18,98; H 2,90; P 8,18; trouvé %, C 18,48; H 2,76; P 7,99.

B. Pour réaliser la synthèse de l'isomère β, nous avons fait agir sur le tri-O-acétyl-2.4.6 désoxy-3 bromo-1 α-D-galactose (II), le dibenzyl-phosphate d'argent, à froid. Cette opération nous a conduit au tri-O-acétyl-2.4.6 désoxy-3 β-D-galactose dibenzyl-phosphate-1 (VI), que nous avons isolé à l'état cristallin. $C_{26}H_{31}O_{11}P$, calculé %, C 56,74; H 5,63; P 5,63; trouvé %, C 56,70; H 5,74; P 5,40.

L'élimination des groupes benzyles a été effectuée par hydrogénolyse sur palladium Adams et celle des groupes acétyles par l'ammoniac en solution éthanolique. Le sel d'ammonium du désoxy-3 β-D-galactose phosphate-1 est transformé en sel de baryum à l'aide de baryte (VIII). $[\alpha]_D^{25}$ — 9,6 ($c = 1$, eau). $C_6H_{11}O_8PBa.H_2O$, calculé %, C 18,23; H 3,27; P 7,80; trouvé %, C 17,89; H 3,08; P 7,86.

En vue de comparer la stabilité relative des deux isomères en milieu acide nous avons effectué une hydrolyse dans l'acide chlorhydrique N/100 à 50°.



| | Hydrolyse % | |
|---|---|---|
| | α. | β. |
| 15 mn | 15 | 40 |
| 30 » | 40 | 65 |
| 60 » | 55 | 80 |

Enfin, nous avons constaté que, sous certaines conditions, on peut obtenir l'isomère α, en effectuant la phosphorylation à l'aide de dibenzyl-phosphate d'argent à chaud.

*Conclusion.* — Nous avons effectué la synthèse du désoxy-3 β-D-galactose phosphate-1 pour contrôler la pureté de son isomère α, qui seul présente un intérêt biologique; en effet à partir de cet isomère on peut synthétiser

ultérieurement l'uridine diphosphate désoxy-3 galactose. Cette synthèse est en cours, en vue d'apporter une contribution à la connaissance du problème de l'interconversion

$$\text{Gal-P-I} \rightarrow \text{G-P-I}.$$

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) P. BRIGL et H. MULLER, *Ber. Chem. Ges.*, 72, 1939, p. 2121.
(2) T. POSTERNAK, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 1269.
(3) L. ZERVAS, *Naturw.*, 27, 1939, p. 317.
(4) M. L. WOLFROM, C. S. SMITH, D. E. PLETCHER et A. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 23.
(5) F. J. REITHEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1056.

*(Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse, Villejuif, Seine.)*

MINÉRALOGIE. — *Sur les conditions de formation de la boehmite, de la kaolinite et de la muscovite, par altération de l'albite à 200°C, en présence de* $CO_2$. Note (*) de Mme **Martine Lagache**, présentée par M. Jean Wyart.

L'albite soumise à un lessivage par l'eau à 200°C en présence de $CO_2$ donne naissance à de la boehmite et de la kaolinite en proportions variables selon l'intensité du drainage. La présence du potassium dans la solution d'attaque permet la formation de muscovite, que le pH soit acide ou basique.

Lorsque de l'albite est soumise à l'action de l'eau, à 200°C, sous pression de $CO_2$, la solution étant rapidement renouvelée, il y a décomposition du feldspath et mise en solution de la silice et du sodium (1). Le résidu, purement alumineux, cristallise en boehmite comme l'ont montré des études en microscopie et microdiffraction électronique (2).

Si la solution est moins fréquemment renouvelée, la silice s'associe à l'alumine dans le résidu insoluble et il y a formation de kaolinite en même temps que de boehmite (3).

En renouvelant moins souvent encore la solution, le rapport du nombre de silicium au nombre d'aluminium dans le résidu solide se rapproche de la valeur 3 qui est celle de l'albite. Dans ce cas, la kaolinite cristallise seule et l'on retrouve la silice en excès sous la forme d'une phase amorphe aux rayons X.

La genèse d'autres minéraux argileux : illite ou montmorillonite n'a jamais été observée dans ces différentes expériences. Il est bien évident qu'en ce qui concerne l'illite, la présence de potassium est nécessaire. D'autre part on considère, en général, que ces minéraux ne peuvent se former qu'en milieu alcalin. Or, opérant sous une pression de $CO_2$ de quelques bars, le pH s'établit selon la fréquence de renouvellement depuis des valeurs nettement acides (pH 3,9) jusqu'à des valeurs voisines de la neutralité (pH 5,65 à 200°C).

Pour obtenir ces minéraux nous avons cherché à réaliser l'altération du feldspath en milieu alcalin. Des poudres très fines d'albite ont été mises au contact de solution de bicarbonate de potassium (1 g$K_2O$/l), sous pression de $CO_2$. Le pH s'établit alors aux environs de 6,5, le milieu est donc nettement alcalin.

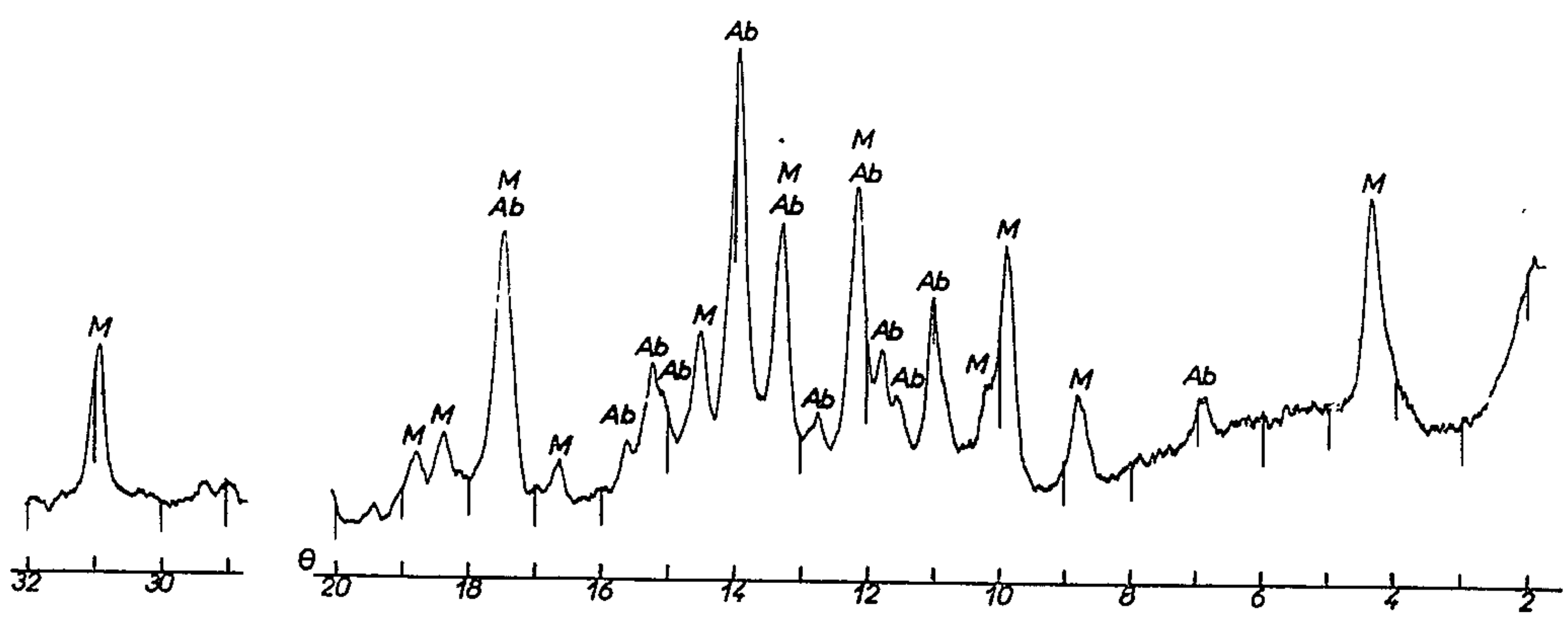
Les solutions sont renouvelées plus ou moins fréquemment, mais toujours de façon à ce que, dans le résidu insoluble, le nombre d'atomes de silicium soit supérieur au nombre d'atomes d'aluminium. On observe alors la formation d'un mica très bien cristallisé qu'on identifie à la muscovite 1 M (*fig.*).

Un doute cependant pouvait subsister quant à la cause véritable de la formation du mica : pH ou concentration élevée d'ion $K^+$. Pour lever cette incertitude les expériences ont été répétées en remplaçant le

bicarbonate de potassium par le chlorure de potassium. Dans ces conditions le milieu est légèrement acide (pH 5,2). L'examen aux rayons X des produits a montré la formation d'une muscovite 1 M comparable à celle obtenue en milieu alcalin, accompagnée de kaolinite.

Ainsi le mica peut se former aux dépens de l'albite, que le milieu soit acide ou alcalin, pourvu que la concentration en ions $K^+$ soit suffisante.

On peut ainsi construire le tableau suivant qui résume l'ensemble des observations expérimentales faites sur l'altération de l'albite. Dans ces expériences le pH a varié, mais il doit être entendu que les valeurs très




Diffractogramme ($CuK_\alpha$) de muscovite (M) formée à partir d'albite (Ab).

| Conditions d'altération. | Concentration de la solution en alcalins. | Rapport $\frac{Si}{Al}$ dans la fraction altérée (*). | pH de la solution. | $\frac{Na^+}{H^+}$. | $\frac{K^+}{H^+}$. | Minéral formé. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lessivage intense (8 h) .......... | $Na_2O$ = 5 mg/l | 0 | 3,9 | 0,8 | | Boehmite |
| Lessivage modéré (2 jours) ...... | $Na_2O$ = 25 » | 0,1 | 4,5 | $10^{1,4}$ | | Boehmite + très faible kaolinite |
| Lessivage faible (10 jours) ....... | $Na_2O$ = 120 » | 2,1 | 5,6 | $10^3$ | | Kaolinite + très faible boehmite |
| Lessivage très faible (30 jours)... | $Na_2O$ = 160 » | 2,4 | 5,9 | $10^{3,6}$ | | Kaolinite + silice amorphe |
| Lessivage modéré (7 jours) + $KHCO_3$ (1000 mg/l $K_2O$).... | $Na_2O$ = 45 » $K_2O$ ≃ 1000 » | 1,7 | 6,4 | | $10^{4,7}$ | Mica muscovite |
| Lessivage très faible (30 jours) + $KHCO_3$ (1000 mg/l $K_2O$).... | $Na_2O$ = 100 » $K_2O$ ≃ 1000 » | 2,5 | 6,5 | | $10^{4,7}$ | Mica muscovite |
| Lessivage modéré (7 jours) + KCl (1000 mg/l $K_2O$) ....... | $Na_2O$ = 65 » $K_2O$ ≃ 1000 » | 1,7 | 5,2 | | $10^{3,3}$ | Mica muscovite + faible kaolinite |

Les concentrations en alcalins, le pH et les rapports $\frac{Na^+}{H^+}$ et $\frac{K^+}{H^+}$ correspondent à la composition de la solution obtenue à la fin d'un cycle d'altération dont la durée est indiquée dans la première colonne.

(*) Les rapports $\frac{Si}{Al}$, $\frac{Na^+}{H^+}$ et $\frac{K^+}{H}$ sont exprimés en nombres d'atomes.

faibles, ou au contraire, très fortes pour lesquelles l'alumine pourrait être solubilisée, sont exclues.

On notera que la montmorillonite n'est jamais apparue dans ces expériences. On pourrait sans doute l'obtenir en soumettant l'albite à l'action de solutions riches en sodium, mais on sait que son altération est alors nettement ralentie, de sorte qu'il n'a pas été possible jusqu'ici d'identifier par rayons X les produits formés dans ces conditions.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats des observations faites par Hemley [(4), (5)] sur l'altération des feldspaths alcalins par des solutions d'acide chlorhydrique à des températures plus élevées que celles où nous avons opéré. Cet auteur délimite, en fonction du rapport concentration d'alcalin/concentration en ion $H^+$ du milieu, le domaine de stabilité des différents minéraux argileux. L'extrapolation de ces données à 200°C est en excellent accord avec nos propres observations.

Ces expériences trouvent une application directe dans l'interprétation de la genèse des argiles filoniennes. Pour pouvoir les appliquer en toute certitude à la formation des argiles de surface, il faudrait opérer à plus basse température. Malheureusement la vitesse de réaction devient alors si faible qu'il est difficile d'identifier les produits formés, au moins par rayons X. L'étude chimique reste néanmoins possible; les résultats obtenus à 100°C, en parfaite continuité avec ceux obtenus à 150 et 200°C, suggèrent que le tableau que nous avons présenté, doit pouvoir s'appliquer qualitativement sans grands changements, jusqu'à la température ambiante.

(*) Séance du 16 mars 1963.

(1) M. Lagache, J. Wyart et G. Sabatier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2019.

(2) J. Wyart, A. Oberlin et C. Tchoubar, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 554.

(3) M. Lagache, J. Wyart et G. Sabatier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2501.

(4) J. J. Hemley, *Amer. J. Sc.*, 257, 1959, p. 241.

(5) J. J. Hemley, C. Meyer et D. H. Richter, *U. S. Geol. Survey Prof. paper*, 424 D, 1961, p. 338.

(*Laboratoire de Minéralogie*, 16, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE. — *La tectogenèse alpine dans le massif de la Grande-Chartreuse (Isère et Savoie).* Note (*) de M. **Maurice Gidon**, transmise par M. Léon Moret.

Une étude attentive de la structure et de la stratigraphie du massif de la Grande-Chartreuse a permis d'aboutir à des conclusions nouvelles quant à la mise en place de l'édifice observable.

Il convient, en premier lieu, de préciser que cette structure se caractérise essentiellement par le développement de trois longs plis anticlinaux, en genou, recoupés par des cassures obliques. Le style en plis couchés ou très déversés qui y a parfois été décrit ne s'observe pas dans la réalité.

Cette disposition résulte de l'intervention de deux phases tectogénétiques dont les effets n'avaient jamais été séparés :

1. *Phase anté-chattienne.* — Cette phase date d'une époque qui peut remonter jusqu'au Paléocène; elle se décèle par une érosion qui a attaqué des structures anticlinales rectilignes, se poursuivant sur plusieurs dizaines de kilomètres suivant une direction sensiblement méridienne. Ces anticlinaux devaient avoir une forme symétrique et une flèche assez uniforme, de l'ordre de 200 m, si l'on en juge d'après l'ampleur et la répartition de cette érosion.

Il faut sans doute rapporter à cette époque la formation de deux réseaux de fractures orientés respectivement Nord-Ouest - Sud-Est et Nord-Est - Sud-Ouest; le second de ces réseaux, au moins, résulte d'un effort de distension qui est indiqué par l'existence de grabens et la présence fréquente, le long des plans de faille, de filons de calcite épais de 0,5 à 2 m.

Les déformations de cette phase ne sont sans doute pas attribuables à une tectonique tangentielle mais, plus probablement, à des mouvements du socle : elles pourraient être dues, suivant les conceptions de E. Wegmann, à des *mouvements coulissants de ce socle*, suivant une direction sensiblement Nord-Sud.

2. *Phase post-vindobonienne.* — Ces structures ont rejoué après le dépôt de la molasse miocène et, sans doute, après une érosion, de plus en plus accentuée vers l'Est, qui aurait suivi ce dépôt. On voit se manifester à ce moment :

— le relèvement progressif des structures de l'Ouest vers l'Est;

— le déversement vers l'Ouest des anticlinaux;

— la rupture des anticlinaux, sur leur flanc occidental, par des failles longitudinales couchées;

— le refoulement de la partie supérieure des anticlinaux par-dessus les synclinaux qui les bordent et sont maintenant « ancrés » par leur remplissage molassique de plus en plus important vers l'Ouest. L'ampleur du refoulement s'accroît d'Ouest en Est; elle s'accroît également du Nord au Sud pour atteindre un maximum de 6 km aux abords de la vallée de

l'Isère, au moins en ce qui concerne la plus occidentale de ces failles, celle de Voreppe. La valeur du rejet n'est pas appréciable pour le grand « pli-faille » oriental où le flanc occidental « autochtone » est partout masqué par le chevauchement;

— le fonctionnement à la fois en décrochement et en affaissement des cassures Nord-Est - Sud-Ouest sous l'effet d'une contrainte déterminant une striction grossièrement perpendiculaire à leur plan de faille.

Cette phase est donc caractérisée par deux ordres de mouvements dont l'ampleur s'accroît également d'Ouest en Est : un soulèvement et des glissements tangentiels. On peut donc considérer qu'elle correspond à un *épisode de tectonique gravitationnelle.*

Le changement de direction des structures jurassiennes (chaînon du mont du Chat, etc.), à l'endroit où elles sont accostées par les structures subalpines pourrait dater de cette phase et résulter du pivotement d'un anticlinal préexistant, analogue à celui qui s'observe très clairement dans l'anticlinal le plus occidental de la Chartreuse. Il semblerait, par contre, que les chaînons les plus orientaux de la Chartreuse et, également, ceux des Bauges, auraient subi un pivotement contraire, c'est-à-dire dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

Ces observations ne paraissent pas en désaccord, enfin, avec des vues récemment exprimées (1), selon lesquelles la structure de ces régions de l'arc des Alpes occidentales résulterait d'une translation globale vers le Nord, suivie de rajustements gravitationnels d'Est en Ouest : en effet, les caractères de nos deux phases peuvent correspondre aux mouvements envisagés.

En tout cas le réseau des « failles de décrochement » de la Grande-Chartreuse possède une direction qui n'est en rien symptomatique des efforts du paroxysme alpin dans ce secteur, puisque sa réalisation est antérieure à cette phase tectogénétique. Cette direction est sans doute liée, soit à des structures hercyniennes anciennes, soit à des traits de la Paléogéographie (les lignes isopiques du massif lui sont, en effet, sensiblement parallèles).

D'une façon analogue ce ne sont pas les directions des plis qui peuvent renseigner sur les efforts du paroxysme post-miocène puisque ces directions résultent d'une phase antérieure : si l'existence des structures antéchattiennes a certainement joué un grand rôle dans la localisation des accidents post-miocènes, ce sont surtout leurs modifications (pivotements et décrochements axiaux) qui doivent être pris en considération pour déterminer la nature des efforts postérieurs au Miocène : la direction de ces derniers semble avoir été ici, comme dans les Bauges, à peu près N 65° W, ce qui tendait à donner des accidents sensiblement obliques par rapport à ceux de la phase antérieure.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) J. GOGUEL, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 5, n° 1, 1963, p. 20.

RADIOGÉOLOGIE. — *Mesures d'âges absolus sur des formations de Mauritanie.* Note (*) de M. **Robert Giraudon** et Mme **Michelle Vachette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une vingtaine de déterminations d'âges absolus a été effectuée par la méthode au rubidium-strontium sur des formations de Mauritanie. Les extractions du rubidium et du strontium ont été effectuées par Mmes E. Gamot et J. Philibert, à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand. Les constantes de calcul sont celles exposées dans la Note de M. Bonhomme et coll. (1). Une Note plus détaillée renfermant les résultats analytiques sera publiée dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand* en 1964.

Les résultats sont les suivants, en millions d'années (M. A.) :

A. Formation du Tasiast :

| | | |
|---|---|---|
| DS 555 (2). | Muscovite de la migmatite à deux micas du Khatt Atoui (15°35′10″ W-20°46′15″ N) | 2629 ± 54 |
| DS 554. | Biotite du même échantillon | 1610 ± 34 |
| DS 729. | Roche totale du même échantillon | 2521 ± 156 |
| DS 553. | Biotite du granite migmatitique de Timmimichat (15°26′ W-20°53′24″ N) | 1668 ± 51 |
| | Roche totale du même échantillon | Non déterminable |
| DS 652. | Muscovite de la pegmatite de Khnéfissat Nord-Est (15°23′24″ W-20°52′ N) | 2637 ± 44 |
| DS 734. | Roche totale du même échantillon | 2565 ± 72 |
| DS 653. | Muscovite de la pegmatite à deux micas de Khnéfissat (15°34′16″ W-20°46′54″ N) | 2553 ± 26 |
| DS 735. | Roche totale du même échantillon | 2704 ± 176 |
| DS 654. | Biotite du même échantillon | 593 ± 18 |
| DS 541. | Muscovite de la pegmatite à muscovite de Khnéfissat (15°34′6″ W-20°46′54″ N) | 2571 ± 74 |
| DS 730. | Roche totale du même échantillon | 2810 ± 235 |
| DS 728. | Microcline de Khnéfissat prélevé à 15°34′7″W-20°46′51″N. | 2539 ± 66 |
| DS 540. | Ferrophengite de Khnéfissat prélevée à 15°34′15″ W-20°46′47″ N | 2220 ± 43 |
| DS 817. | Spodumène de Khnéfissat prélevé à 15°34′15″ W-20°46′47″ N | 2079 ± 163 |

B. Formations du Guidimaka. — Les échantillons étudiés ont été prélevés par Georges Rocci (3), Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy :

| | | |
|---|---|---|
| DS 726. | Roche totale. Granite à muscovite du Guidimaka (12°17′06″ W-15°31′18″ N) | Non déterminable |
| DS 655. | Muscovite du même échantillon | 600 ± 24 |
| DS 656. | Biotite de la granodiorite du Guidimaka (12°32′24″ W-15°58′ N) | 297 ± 14 |
| DS 727. | Roche totale du même échantillon | Non déterminable. |

C. Granite d'El Kléouat. — Cet échantillon avait déjà fait l'objet d'une mesure par M. Bonhomme (¹).

DS 526. Roche totale. Granite d'El Kléouat (14°22′ W-19°40′ N). . 600 ± 62

M. Bonhomme avait obtenu pour la biotite du même échantillon :

DS 329. .................................................. 243 ± 6

Interprétation de ces résultats. — Rappelons que dans un granite, on observe souvent une discordance entre les âges des différents minéraux et de la roche totale en raison d'un rajeunissement possible, postérieur à la mise en place. En principe, le rajeunissement ne porte pas sur la roche totale. Il peut être partiel sur la muscovite et il est généralement maximal sur la biotite. Dans ces conditions d'interprétation, il semble que nous puissions distinguer les principaux événements successifs suivants :

1° *Vers* 2 500-2 600 M. A. (millions d'années). — M. Bonhomme (¹) avait déjà signalé la mise en place de la pegmatite à lépidolite de Stal Ogmane, à cette époque. Nous retrouvons ici le même âge pour les roches totales, les muscovites et le microcline des pegmatites de Khatt Atoui et de Khnéfissat. D'autre part, cette mise en place de pegmatites accompagne la migmatisation du Tasiast, dont l'âge est donné par la muscovite et la roche totale de la migmatite à deux micas de Khnéfissat.

2° *Vers* 2 000 M. A. — M. Bonhomme (¹) avait déjà signalé la granitisation éburnéenne dans la région de l'Amsaga et de Karet-Yetty; cet auteur avait également mentionné la recristallisation de migmatites de Stal Ogmane. Nous avons retrouvé cet âge voisin de 2 000 M. A. pour le cristal de spodumène du Tasiast; la ferrophengite a donné un âge de 2 220 M. A. Il est possible que ces minéraux formés probablement vers 2 600 M. A. aient été rajeunis au cours de la granitisation éburnéenne; le rajeunissement de la ferrophengite n'aurait été que partiel.

3° *Vers* 600 M. A. — Granite d'El Kléouat (roche totale : 600 ± 62). Les granites d'El Kléouat rappellent les granites de Stal Ogmane en ce qu'ils sont riches en aplopegmatites et là où ils sont en contact avec des amphibolites (rapportées au groupe du Tasiast) ils ont engendré des pegmatites à béryl; par ailleurs, à la différence des granites de Stal Ogmane, le granite de Kléouat est allochtone et fortement étiré. L'échantillon qui a été prélevé pour mesure d'âge absolu est, par contre, l'un de ceux qui sont relativement peu laminés. Ces observations amènent à considérer le granite d'El Kléouat comme un équivalent laminé et allochtone des granites de Stal Ogmane. Cependant M. Bonhomme (¹) a obtenu un âge d'environ 1800 M. A. pour la biotite du granite de Stal Ogmane, ce qui indique une mise en place de ce granite à cette époque ou antérieure, tandis que le granite d'El Kléouat en roche totale a donné un âge

de 600 M. A. d'après lequel il semble bien, dans l'état actuel des travaux de géochronologie, qu'on puisse admettre une mise en place à cette époque, donc postérieure à celle de Stal Ogmane.

— Granite du Guidimaka : la muscovite de ce granite donne un âge analogue (600 ± 24 M. A.) mais on n'est pas certain qu'il ne s'agit pas d'un granite plus ancien dont la muscovite a été partiellement rajeunie.

— D'autre part, l'âge apparent de la biotite (593 ± 18 M. A.) de la pegmatite de 2 600 M. A. de Khnéfissat, indique un rajeunissement à cette époque.

— Enfin, rappelons que la biotite du granite de Niokolo-Koba, au Sénégal oriental ([5]) a donné un âge de 645 ± 39, ce qui indique, soit une granitisation, soit un rajeunissement à cette époque.

4° *Vers* 330 M. A. — Nous ne citerons que pour mémoire la phase métamorphique du Carbonifère inférieur signalée en Mauritanie par M. Bonhomme ([4]), pour la biotite du granite de l'Hajakh Dekhen (Horizon d'Aguelt Sidi : 327 ± 33 M. A.) et la muscovite du micaschiste de Thiagnaff (357 ± 21).

5° *Vers* 200 M. A. — La biotite du granite d'El Kléouat a donné un âge de 243 ± 6 M. A. d'après M. Bonhomme ([4]). La détermination de la roche totale nous a permis de corriger cet âge à 218 M. A., suivant la méthode des droites radiogéniques de H. W. Fairbairn et coll. ([6]).

En ce qui concerne la granodiorite de Guidimaka, Georges Rocci ([3]) pense qu'il s'agit d'une roche très ancienne. L'impossibilité de la mesure en roche totale ne permet pas d'effectuer la correction de l'âge apparent de la biotite (297 ± 14 M. A.) par la méthode des droites radiogéniques ni même de préciser s'il s'agit réellement d'une roche rajeunie vers 200 M. A.

Rappelons que M. Bonhomme ([4]) a déjà signalé l'existence de cette phase vers 200 M. A. pour la biotite de l'orthogneiss de Bourré au Mali (185 ± 6 M. A.-DS 223) ainsi que pour la biotite du micaschiste atacorien de Karou au Dahomey (291 ± 9 M. A.).

Enfin, au Sénégal, J.-P. Bassot et ses collaborateurs ont signalé pour la biotite du micaschiste de Thiagnaff, un âge de 206 ± 6 M. A.

Il est en outre intéressant de remarquer que, pour les formations du Guidimaka, la muscovite a un âge voisin de 600 M. A. et la biotite, un âge voisin de 200 M. A.; le granite d'El Kléouat, en roche totale, a un âge de 600 M. A. et sa biotite, un âge voisin de 200 M. A. Cette concordance de résultats semble bien indiquer que le métamorphisme à 200 M. A. fut, dans ces régions, de faible intensité, et n'affecta pas la muscovite.

(*) Séance du 23 mars 1964.

([1]) M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

(2) Les numéros de détermination sont ceux du registre du Laboratoire de Spectrométrie de Masse de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

(3) G. Rocci, *B. R. G. M.*, Rapport inédit, Dakar, 1962.

(4) M. Bonhomme, *Ann. Fac. Sc. Clermont*, no 5, Géol. Minéral., 5e fasc., 1962.

(5) J.-P. Bassot, M. Bonhomme, M. Roques et Mme Vachette, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 10 juin 1963, fasc. 6, p. 197.

(6) H. W. Fairbairn, P. M. Hurley et W. H. Pinson, *U. S. atomic Energy Com., Nyo*, no 3941, M. I. T., Cambridge, U. S. A., 1960, p. 73-86.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières,*
et *Département de Géologie*
*de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la présence de gneiss à disthène et cordiérite dans le massif du Saint-Barthélémy (Pyrénées de l'Ariège).* Note (*) de MM. **Michel Fonteilles**, **Gérard Guitard** et **Eugène Raguin**, présentée par M. Jean Wyart.

La présence de disthène dans le massif du Saint-Barthélémy, Pyrénées ariégeoises, indique que la pression solide moyenne était supérieure à 6 kbar lors du métamorphisme hercynien. L'association du disthène avec la cordiérite situe le métamorphisme dans le type intermédiaire de basse pression de A. Miyashiro.

Les silicates d'alumine sont à la base de la classification des terrains métamorphiques par types selon A. Miyashiro [1] car leur polymorphisme est particulièrement sensible aux variations de la pression [[2], [3], [4]].

En dépit de nombreux travaux, les seuls silicates d'alumine connus jusqu'à ce jour dans les Pyrénées centrales et orientales étaient l'andalousite et la sillimanite, généralement accompagnées par la cordiérite. Deux types de métamorphisme sont connus dans cette région : le type à andalousite-sillimanite, et le type à staurotide-andalousite-sillimanite. Le premier, considéré comme de basse pression, n'est connu que dans les Pyrénées orientales (massif de l'Agly, massif de Carança), alors que le second — type intermédiaire de basse pression de A. Miyashiro — est plus largement répandu dans l'ensemble de la chaîne.

Cependant, l'un de nous (E. R.), au cours du lever de la carte géologique au 1/50 000 (feuille de Vicdessos), a découvert le disthène dans un gneiss d'origine pélitique appartenant vraisemblablement au sommet de la formation désignée par H. J. Zwart [5] sous le nom de « vieux paragneiss », qui représente probablement un ancien socle repris dans l'orogenèse hercynienne. Le gisement se présente sous forme d'un petit banc de gneiss sombre, fin et plaqueté, situé à 400 m au Sud-Est du bord oriental de l'étang d'Appy par $x = 551\,830$ et $y = 57\,270$.

Au microscope, le gneiss est constitué par les minéraux suivants : quartz, oligoclase (10 à 15 % An), microcline à extinction moirée et perthites d'exsolution, biotite brune, disthène, sillimanite, andalousite, staurotide, cordiérite, et exceptionnellement un spinelle vert foncé (0,10 mm) enchâssé dans la biotite; apatite, zircon minéraux opaques sont des accessoires; la biotite verte et la muscovite vert pâle quasi-uniaxe sont des minéraux hystérogènes peu abondants, la muscovite se formant au détriment de la cordiérite. Certains minéraux sont manifestement reliques : la staurotide sous forme de très petites plages (0,15 mm) incluses dans l'andalousite ou la biotite, et l'andalousite (0,8 à 0,9 mm) en petites plages souvent morcelées au sein d'agrégats de biotite, remplacée à la fois par la biotite et la sillimanite. La sillimanite prismatique souvent brisée et la cordiérite, cette dernière en grandes plages (3,00 mm) maclées polysynthétiquement, sont des minéraux typomorphes; leur association avec le feldspath potassique et l'absence de muscovite primaire situe

la roche dans la catazone. Le disthène est en petites plages fraîches souvent flexueuses (0,2 mm) parfois maclées, quelquefois partiellement idiomorphes, souvent enveloppées par la biotite, mais parfois au contact direct du quartz. Par comparaison avec l'andalousite, il paraît vraisemblable que le disthène soit un minéral typomorphe.

La présence du disthène dans les gneiss du massif du Saint-Barthélémy, en association avec la cordiérite et la sillimanite a une signification barométrique très importante. Si nous admettons que le disthène est un minéral typomorphe, les conditions de formation de la roche correspondent au voisinage de la courbe d'équilibre disthène-sillimanite. Les autres minéraux de la roche permettent de préciser la partie de la courbe qui nous intéresse. Dans le métamorphisme à disthène-sillimanite de A. Miyashiro la cordiérite est instable; elle est stable au contraire dans les deux types de basse pression. En particulier A. Hietanen a décrit ce minéral dans une roche dont les conditions de formation correspondaient sensiblement au point triple des polymorphes $Al_2SiO_5$ (6). La roche du Saint-Barthélémy correspondrait à des conditions intermédiaires. La pression solide moyenne qui régnait dans la roche lors du métamorphisme hercynien était supérieure à celle qui correspond au point triple, d'après le travail récent de P. M. Bell (4), de l'ordre de 6 kbars au moins. En tenant compte de la possibilité de surpression tectonique, la pression lithostatique pouvait être de l'ordre de 4 ou 5 kbars [(7), (8)]. Ceci laisse supposer que l'épaisseur des terrains au-dessus des « vieux paragneiss » était au moins de 12 à 15 km lors du métamorphisme hercynien.

Dans l'hypothèse où le disthène est un minéral antéhercynien, sa conservation à l'état de relique apparemment stable laisse supposer que les conditions de recristallisation de la roche n'étaient pas très éloignées de celles correspondant au domaine de stabilité de ce minéral.

*En conlusion*, il semble bien que dans la région envisagée, la pression durant le métamorphisme hercynien croissait dans l'ensemble de l'Est vers l'Ouest. Rappelons que le disthène est signalé par A. Lacroix (9) dans le massif du Labourd, à l'extrémité occidentale de la chaîne, et qu'il y a été retrouvé récemment (10).

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) A. Miyashiro, *J. Petrology*, 2, part 3, 1961, p. 277-311.
(2) A. Miyashiro, *J. Geol. Soc. Japan*, 55, 1949, p. 218-223.
(3) S. P. Clark, E. C. Robertson et F. Birch, *Amer. J. Sc.*, 255, 1957, p. 628-640.
(4) P. M. Bell, *Science*, 139, 1963, p. 1055-1056.
(5) H. J. Zwart, *Leidse Geol. Mededelingen*, 18, 1954, p. 1-229.
(6) A. Hietanen, *Amer. Min.*, 41, 1956, p. 1-27.
(7) D. T. Griggs, F. J. Turner et H. C. Heard, *Geol. Soc. America Mem.*, 79, 1960, p. 39-104.
(8) S. P. Clark, *Amer. J. Sc.*, 259, 1961, p. 641-650.
(9) A. Lacroix, *Mineralogie de la France et de ses colonies*, 4, Beranger, Paris, 1910.
(10) J. Nicolas, D. Boulanger et P. Lagny, *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 77, p. XLIV-XLV.

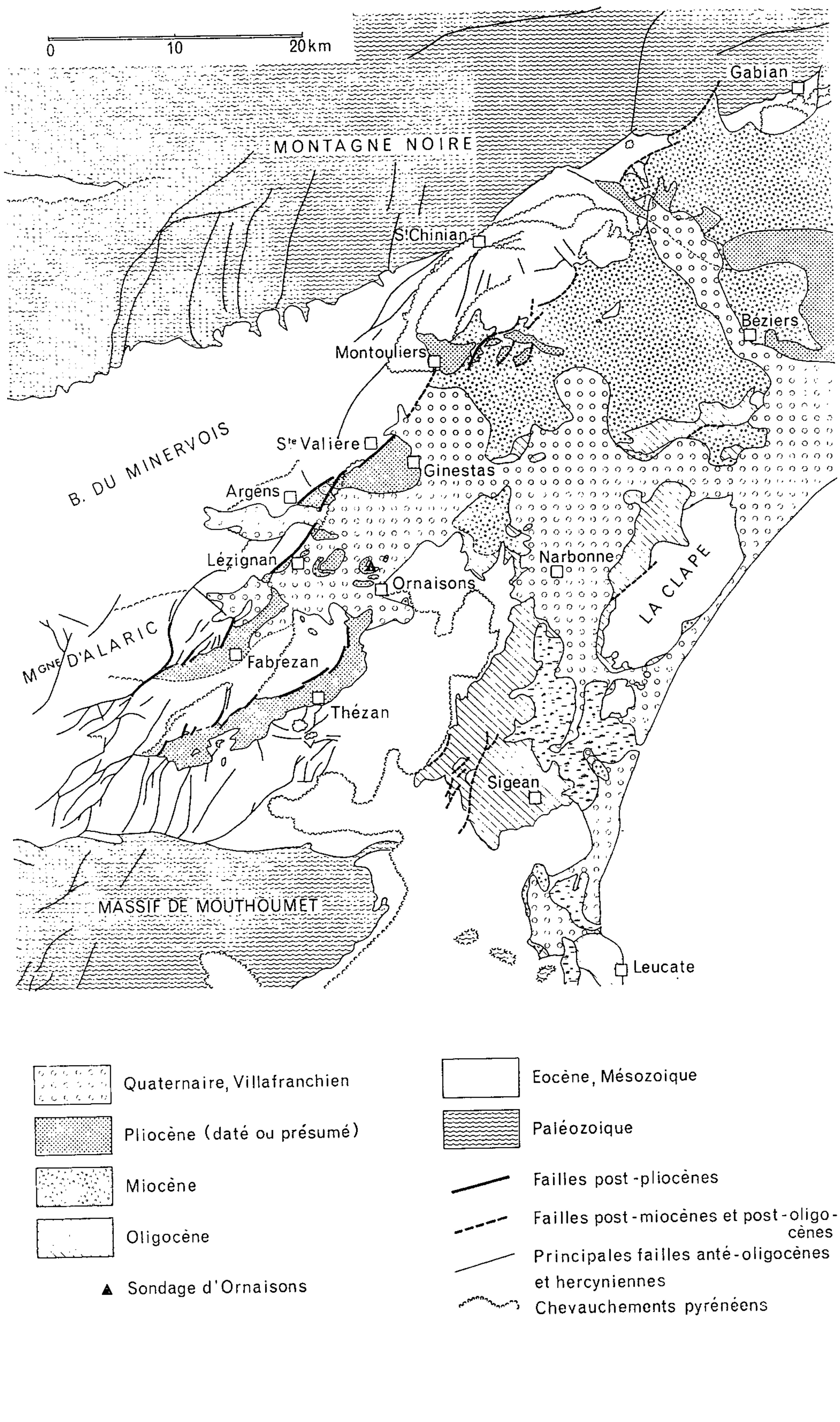
(*B. R. G. M.* et *École Nationale Supérieure des Mines de Paris.*)

TECTONIQUE. — *Sur une zone de failles néogènes prolongeant la flexure cévenole dans le pays narbonnais interne (données nouvelles sur les limons jaunâtres à galets; le sondage d'Ornaisons).* Note (*) de MM. **François Ellenberger** et **Fernand Houlez**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note précédente (1) l'un de nous (F. E.) a exposé les arguments justifiant l'attribution au Pliocène de l'ensemble des limons jaunâtres à galets anté-quaternaires dont les affleurements s'échelonnent entre Quarante (Hérault) au Nord-Est et Fabrezan et Tournissan (Aude) au Sud-Ouest. Ces derniers remplissent des demi-fossés monoclinaux à pendage Nord-Ouest. Les dépôts du fossé de Thézan-Tournissan sont attribués par A. Combes (2) et M. Durand-Delga (3), sous le nom de « molasse de Thézan », à l' « Oligo-Miocène », d'après leur ressemblance alléguée avec certains faciès de l'Oligocène du bassin de Sigean-Narbonne et aussi la découverte de rares oogones de Characées d'affinités Oligocène supérieur. Cette datation ne nous semble cependant pas convaincante. Ces fossiles ont pu être remaniés depuis l'Oligocène authentique au Sud-Est, par un cours d'eau pliocène descendant selon la pente du basculement monoclinal. De plus, les formations de Thézan et de Fabrezan offrent les plus étroites homologies de faciès avec la formation incontestablement pliocène de Moutouliers, comme avec les affleurements géographiquement intermédiaires de Lézignan et Ginestas.

Un fait opposait jusqu'ici aux autres la formation de Montouliers et pouvait faire admettre l'antériorité des premières : elles sont souvent faillées contre l'Éocène sur leur bord nord-occidental, comme A. Combes l'a signalé dans la région de Thézan et comme nos propres levés (F. E.) l'ont établi à Tournissan et pour la ligne d'accidents Camplong-Lézignan-Sainte-Valière. Au contraire, le Pliocène de Montouliers est transgressif sur la belle faille qui affecte le Pontien du mont Redon, faille prolongeant en direction les précédentes. Or, un fait nouveau (F. E., mai 1963) ôte toute valeur à cet argument : le Pliocène de Montouliers n'échappe pas à la règle, il est lui-même aussi, au Sud de Cruzy, dénivelé par une faille droite très nette, et son rejet post-pliocène (variant de 15 à 30 m) n'est qu'une fraction du rejet total, post-miocène, de cette faille, homologue de celles qui, plus au Nord-Est, affaissent l'Helvétien en contre-bas des terrains mésozoïques de l'arrière du chaînon de Saint-Chinian, du Tertiaire autochtone de Causse-et-Veyran et enfin (B. Gèze) du Primaire d'Autignac.

Reste la question des calcaires grumeleux lacustres d'Ornaisons et Cruscades jadis attribués à l'Oligocène par Doncieux et qui affleurent localement sous le vaste manteau quaternaire de la plaine entre Aude et Orbieu. Ils dominent topographiquement, au pont d'Ornaisons sur


0 10 20km
MONTAGNE NOIRE
Gabian
S^t Chinian
Béziers
Montouliers
B. DU MINERVOIS
S^te Valière
Ginestas
Argens
Lézignan
Ornaisons
Narbonne
LA CLAPE
M^GNE D'ALARIC
Fabrezan
Thézan
Sigean
MASSIF DE MOUTHOUMET
Leucate
Quaternaire, Villafranchien
Pliocène (daté ou présumé)
Miocène
Oligocène
Sondage d'Ornaisons
Eocène, Mésozoique
Paléozoique
Failles post-pliocènes
Failles post-miocènes et post-oligocènes
Principales failles anté-oligocènes et hercyniennes
Chevauchements pyrénéens

l'Orbieu, un affleurement de lumachelle helvétienne à *Ostrea crassissima* (et de molasse marine) découvert un peu plus en aval, on le sait, dans le lit de l'Orbieu par A. Combes. J. Euzet (4) a signalé d'autres affleurements miocènes plus à l'Ouest, notamment au Nord de Luc-sur-Orbieu. A. Combes attribuerait avec J. Euzet un âge miocène terminal, ou peut-être pliocène, à ces calcaires lacustres. Or, il ne s'agit pas d'une formation isolée, individualisée, mais seulement d'un faciès local et basal des limons à galets, ce qu'on voit très bien à la butte de la Saussale au Nord-Est de Lézignan. On retrouve de telles lentilles calcaires isolées interstratifiées à la base des limons de Fabrezan, d'Argens et Ginestas et, toujours de faciès identique, vers la base des limons de Montouliers eux-mêmes, attestant une fois de plus l'unité de toutes ces formations.

Afin cependant d'élucider définitivement le problème des relations stratigraphiques entre ce Miocène à *Ostrea crassissima* et ces calcaires et limons de Cruscades-Ornaisons-Lézignan, nous avons pu faire faire, grâce à M. J. Avias, directeur du Laboratoire de Géologie de Montpellier, un forage de 44 m près d'Ornaisons. Exécuté par la sondeuse-école du C. E. R. H. de Montpellier, sous la direction de l'un de nous (F. H.), ce forage a traversé les terrains suivants :

— de 0 à 3,10 m : calcaire blanc grumeleux;

— de 3,10 à 39,80 m : argile grisâtre plastique, assez pure, panachée de couleurs variées, avec des passées plus marneuses; attribution stratigraphique pour le moment assez douteuse, aucune formation semblable n'affleurant au voisinage;

— de 39,80 à 43,80 m : marnes gris bleuté micacées, avec intercalations marno-gréseuses, contenant une microfaune de Nonionidés et Rotaliidés de petite taille, indiquant un âge miocène, probablement assez bas dans la série (une étude plus complète est en cours).

Coordonnées du sondage : $x = 640,58$, $y = 98,98$, $z = 34$ m environ.

Une différence de pendage très nette est visible en surface entre l'Helvétien et les calcaires et limons qui leur sont superposés; plutôt que deux épisodes du Miocène, nous y verrons comme à Montouliers deux cycles de sédimentation emboîtés, l'un miocène, l'autre pliocène.

*Conclusion.* — L'âge pliocène et l'unité de ces formations paraît désormais s'imposer pour tous les affleurements au Nord de l'Orbieu; cet âge nous paraît aussi des plus vraisemblable pour « la molasse de Thézan » proprement dite, qui leur ressemble en tous points et où l'on chercherait vainement les divers faciès caractéristiques de l'Oligocène de Sigean-Narbonne (calcaires marneux « varvés », marnes gypsifères, etc.).

Or, replacées sur une carte régionale (*figure* ci-contre) les failles directes affectant ces formations ainsi que, plus au Nord, le Miocène, ne sont pas disposées au hasard; il s'agit de rejeux très récents (mais cependant anté-quaternaires) d'une grande zone de failles se relayant en arceaux et

en échelons, zone dont la signification nous paraît importante à l'échelle de tout le bâti continental. On constate que certaines de ces failles sont le rejeu (parfois en sens inverse : faille d'Argens) d'accidents antérieurs. Cependant, d'autres failles de ce faisceau, parallèles aux failles néogènes (failles d'Assignan, d'Agel, etc.) n'ont pas rejoué depuis la fin de l'Éocène. La carte montre enfin comment le jeu des zones de flexures faillées néogènes se réfracte localement en profitant des cassures préexistantes dirigées Nord-Nord-Est; or de telles cassures, dans les massifs primaires voisins, datent déjà de la fin des mouvements hercyniens.

Géographiquement, cette zone faillée passant par Lézignan (avec sa réplique locale et parallèle de Thézan) est le prolongement longitudinal direct, par l'intermédiaire des failles post-helvétiennes de Clermont-l'Hérault, de la « flexure cévenole » où de nombreux auteurs ont admis des mouvements récents (5).

Au moins dans la région ici considérée, elle coïncide plus ou moins avec la limite entre deux blocs, l'un stable et relativement rigide au Nord-Ouest, émergé au Mésozoïque, l'autre subsident, mobile et riche en écaillages et cisaillements tangentiels, tant hercyniens (Est du massif de Mouthoumet, écailles de Cabrières) que d'âge pyrénéen, le sens des poussées étant dirigé dans les deux cas vers le bloc stable.

Jeux néogènes (ou antérieurs) en détente et jeux compressifs d'âge pyrénéen, fini-éocènes, témoignent d'un style et correspondent à des phases tout à fait différents, et pourtant dans leur localisation se superposent ou se juxtaposent spatialement d'une façon certes non absolue mais qui ne paraît pas due au hasard. Tout bien pesé et dans le cadre ici considéré il nous semble y voir le reflet de tendances et de prédéterminations différentielles profondes du socle, irréductibles à des jeux superficiels de décollement par gravité ou autrement.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) F. Ellenberger, *Age pliocène probable des limons jaunes à galets du Narbonnais occidental (« mollasses de Thézan », etc.) et jeux de failles tardifs* [*C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 183-184 (Observations de M. Durand-Delga)].

(2) A. Combes, *Présence d'une série mollassique tertiaire autour des collines de Boutenac (Aude)* (*C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 151-153).

(3) *Loc. cit.* (1).

(4) J. Euzet, *Contribution à la connaissance de l'Helvétien dans le bassin néogène lézignanais* (*Bull. Soc. Ét. Scient. Aude*, 1957).

(5) M. Gottis, *Thèse*, Montpellier, 1957 (polycopiée); *Architecture tertiaire en Bas-Languedoc* (*Livre jubilaire Paul Fallot*, I, 1960-1962, p. 383-393).

PALÉONTOLOGIE. — *Capacité crânienne relative des Singes Cynomorphes.* Note (*) de Mme **Renée V. Gabis**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude des variations de volume de l'encéphale des Singes Cynomorphes nous permet de distinguer un type primitif à capacité crânienne faible, représenté par les Singes arboricoles, et un type plus évolué, à capacité crânienne élevée, représenté par les Singes quadrupèdes terrestres.

Les mesures de capacité crânienne absolue n'offrent pas en elles-mêmes une grande signification. En effet, le volume de l'encéphale exprimé par la capacité crânienne est lié, au moins en partie, à la taille de l'individu. Ainsi, dans le groupe des Cynomorphes, chez un Cercopithèque (*Cercopithecus æthiops æthiops*), la capacité crânienne absolue est de 70 $cm^3$. Chez une forme de très petite taille, *Miopithecus talapoin*, la capacité crânienne n'est que de 40 $cm^3$ environ. Par contre, chez les Cynocéphales ou Babouins, Singes de grande taille, la capacité crânienne peut atteindre 200 $cm^3$.

C'est pourquoi de nombreux auteurs [Hrdlička ([1]), Mollison ([2]), Weidenreich ([3]), Schultz ([4]), Anthony ([5])], lorsqu'ils ont étudié la capacité crânienne de certains Primates et voulu établir des comparaisons significatives, ont rapporté les mesures de capacité crânienne à des caractères anatomiques directement liés à la taille de l'animal (poids du corps, volume des os longs des membres, volume de la mandibule, surface de la voûte palatine).

Toutefois, ces procédés ne peuvent pas s'appliquer aux mesures de capacité crânienne des Singes Cynomorphes. En effet, nous ne possédons, la plupart du temps, que le squelette bien souvent incomplet, des Singes. En ce qui concerne la méthode de J. Anthony, qui rapporte la capacité crânienne absolue à la surface de la voûte palatine, elle donne d'excellents résultats sur les Singes Platyrhiniens, mais ne peut être appliquée aux Cynomorphes, puisque certains genres (*Papio*, *Theropithecus*) sont affectés d'un allongement secondaire de la face.

Nous avons donc cherché à mettre en évidence un nouveau caractère qui soit lié d'une façon linéaire à la taille de l'animal et auquel les mesures de capacité crânienne absolue puissent être rapportées.

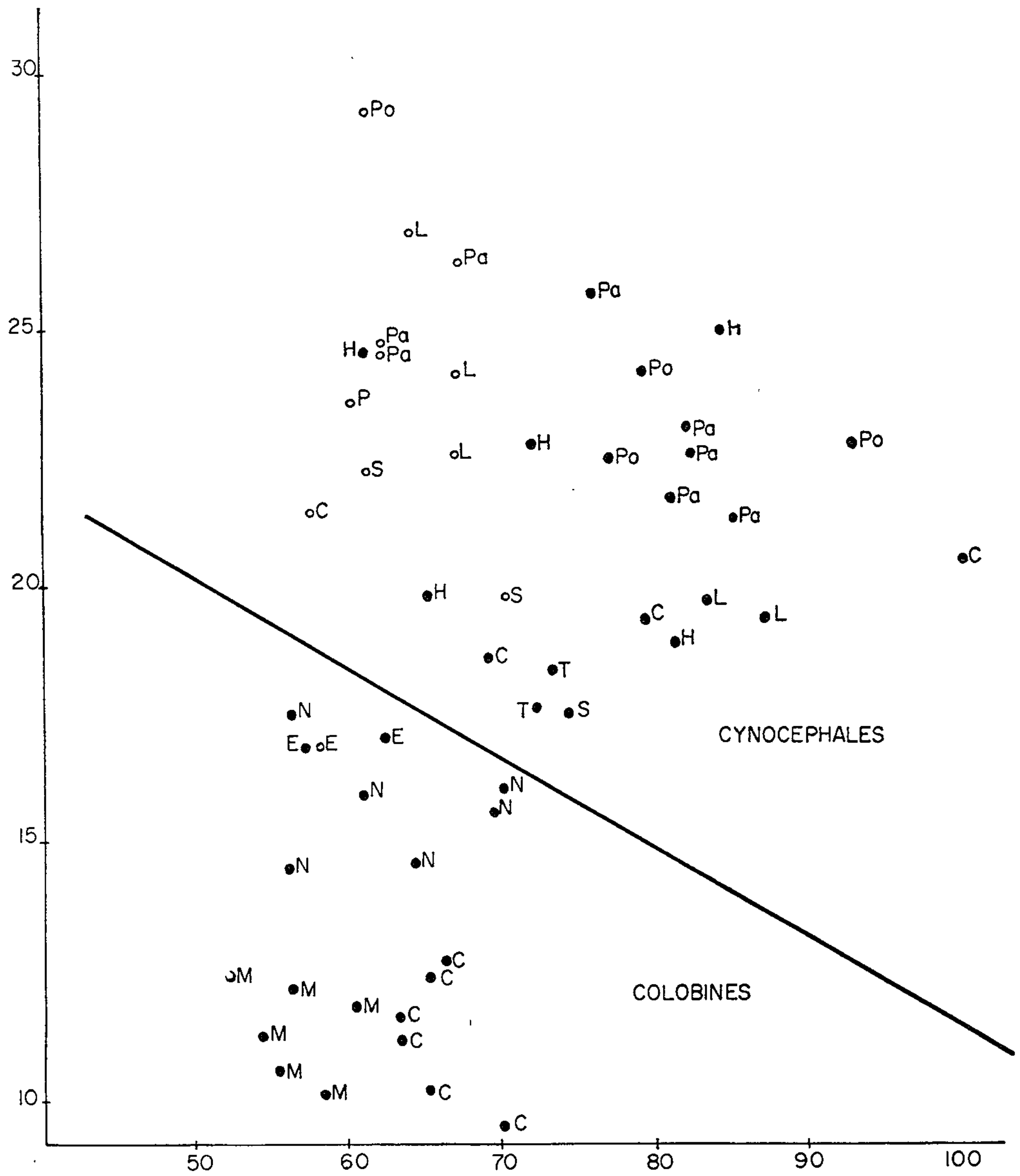
Nous avons montré qu'il existait une très bonne corrélation linéaire entre la taille de l'animal et un caractère osseux du crâne, la *longueur de la base du crâne*. La valeur du coefficient de corrélation est en effet très élevée et voisine de l'unité ($r = 0{,}910$). Le test de Snedecor ($F = 111{,}9$, nombre d'individus étudiés : 26) montre que cette corrélation est très significative.

La longueur de la base du crâne a donc été utilisée comme élément de référence pour normaliser les capacités crâniennes.

Cette étude a porté sur 22 Cynocéphales, 20 Semnopithecinæ, 40 Macaques et 20 Cercopithèques. Sur chaque animal ont été mesurées, d'une part la capacité crânienne, d'autre part la longueur de la base du crâne.

Pour chaque crâne, l'indice suivant a été établi :

$$I = \frac{\text{Capacité crânienne}}{\text{Longueur de la base du crâne}}.$$




Capacité crânienne relative des Singes Cynomorphes.

En abscisse, la longueur de la base du crâne; en ordonnée, les capacités crâniennes relatives. Po, *Papio porcarius*; Pa, *Papio papio*; H, *Papio hamadryas*; L, *Papio leucophæus*; S, *Papio sphinx*; M, *Trachypithecus maurus*; C, *Colobus*; E, *Semnopithecus entellus*; N, *Pygathrix nemæus*.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

| Primates. | Nombre. | Capacité crânienne relative (moyenne). |
|---|---|---|
| Cynocéphales | 22 | 21,2 |
| Macaques | 40 | 13,0 |
| Semnopithecinæ | 20 | 12,5 |
| Cercopithecus | 20 | 10,8 |

La capacité crânienne la plus faible se rencontre chez les Cercopithèques. Viennent ensuite les Semnopithecinæ suivis de près par les Macaques. Les Cynocéphales, enfin, ont la capacité crânienne la plus élevée.

Des variations à l'intérieur des groupes ont pu aussi être mises en évidence. Ainsi, chez les Semnopithecinæ, *Trachypithecus* et *Colobus* ont une capacité crânienne extrêmement faible; *Pygathrix*, au contraire, montre un volume cérébral beaucoup plus grand.

Il est possible de traduire ces résultats sur un graphique, en portant en abscisse la longueur de la base du crâne et en ordonnée la capacité crânienne relative (*fig.*). On obtient alors un nuage de points, chaque point définissant un individu. Il est très facile de constater que les individus se répartissent en deux lots : dans la partie inférieure, les Singes arboricoles, dans la partie supérieure les Singes quadrupèdes terrestres.

L'étude que nous venons de présenter nous permet de conclure, si l'on admet qu'une capacité crânienne élevée est un critère d'évolution, que les Cercopithèques et certains Semnopithecinæ sont les plus primitifs des Singes Cynomorphes. Les Cynocéphales sont, au contraire, les Singes les plus évolués. Les Macaques et certains Semnopithecinæ occupent une position intermédiaire.

D'autre part, il ressort très nettement que le type primitif, à faible volume encéphalique, correspond aux Singes étroitement spécialisés dans la vie arboricole. Le second type, à capacité crânienne élevée, correspond aux Singes adaptés à la vie quadrupède terrestre.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) A. Hrdlička, *Amer. J. Phys. Anthr.*, 8, 1925, p. 201-211.

(2) T. Mollison, *Morph. Jahrb.*, 42, 1910, p. 79-304.

(3) F. Weidenreich, *Paléont. Sin.*, nouv. série, 10, XXI, 1943.

(4) A. H. Schultz, *Amer. J. Phys. Anthr.*, 28, 1941, p. 273-287.

(5) J. Anthony, O. Serra et R. G. Serra, *Bull. Soc. Anthr.*, Paris, 9e série, 10, p. 129-145.

(*Laboratoire de Paléontologie, Museum National d'Histoire Naturelle, 8, rue Buffon, Paris, 5e*).

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *La dernière occupation moustérienne de la Quina (Charente). Datation par le radiocarbone.* Note (*) de Mlle **Germaine Henri-Martin**, présentée par M. Jacques Millot.

Le Moustérien final de la Quina est situé au centre de la station amont, entre deux couches d'éboulis. Il s'agit d'un Moustérien à denticulés. Des os brûlés, recueillis en place, ont permis de dater la couche (GrN : 35 250 ± 530 B. P.) C'est la première datation du Moustérien obtenue en France. Quatre millénaires environ séparent donc la fin du Moustérien de l'Aurignacien I de la Quina daté au même laboratoire (GrN : 31 400 ± 350 B. P.).

La première datation par le radiocarbone de l'époque moustérienne en France est celle du Moustérien final de la Quina. Ce dernier stade correspond à une réoccupation partielle du centre de la station amont après une période d'abandon. Les couches profondes, qui comprennent, entre autres, celles de faciès charentien où des restes humains néandertaliens furent mis au jour par le Docteur Henri-Martin [1], sont ensevelies, à cet endroit, sous d'épaisses formations détritiques peu homogènes. La partie supérieure de ce dépôt, incliné vers le talweg de 20° environ, est contemporaine de la phase majeure de l'effondrement des corniches des abris qui marque, à la Quina, la fin des temps moustériens.

Les dernières tribus moustériennes ont établi une plate-forme de séjour en nivelant le dépôt à son sommet. Les foyers horizontaux reposent donc en discordance sur le substratum. On observe trois horizons d'occupation à foyers étalés, séparés par des niveaux stériles [2]. Peu avant l'abandon définitif de la station, les Moustériens ont étendu leur campement vers l'Ouest à l'entablement formé par un pan de la corniche effondrée qui offrait une banquette d'habitation au pied de la falaise.

Nous avons entrepris des fouilles dans cette zone non explorée et, en août 1958, prélevé avec le Professeur de Vries des os brûlés qui ont permis de déterminer l'âge de la couche par le radiocarbone (Gro-2526 : 35 500 ± 500 B. P.) communiqué par de Vries [3]. Une date révisée (GrN-2526 : 35 250 + 530 B. P.), soit 33 300 avant J.-C. a été publiée en 1963 [4]. L'âge est calculé sur la base d'une période de demi-transformation (half-life) de 5 570 années.

Nous avons pour la première fois dans la chronologie absolue un point de repère autour duquel se groupent les industries extrêmement polymorphes de la phase finale du Moustérien.

Le Docteur H. Henri-Martin avait signalé brièvement le caractère fruste de l'outillage de la dernière occupation moustérienne, mais sans décrire celui-ci. Nos fouilles ont permis d'en préciser la technique et la morphologie. On ne constate aucune évolution dans l'industrie. Le débitage est levallois, en contraste avec la technique clactonienne du Charentien des bas-niveaux. Les pièces à encoches et denticulations, aux formes

extrêmement diverses et non fixées, constituent 90 % de l'outillage. On note l'absence de véritables couteaux à dos, d'industrie osseuse de type paléolithique supérieur et des objets de parure. La faune est à Renne dominant (60 %).

Le Moustérien final de la Quina entre dans le groupe des Moustériens à denticulés ([5]), et ne peut se rattacher à une industrie plus récente comme l'avait pressenti Henri-Martin ([2]). Il s'agit d'une étape très tardive, déjà mise en évidence grâce aux observations stratigraphiques.

Le niveau de Châtelperron du même gisement contient également un abondant outillage à pièces denticulées, très voisin de celui du Moustérien final. L'apparition de la pointe arquée à dos abattu se réduit à une simple innovation sur un fond traditionnel ([6]) sans portée évidente. L'absence de charbon n'a pas permis de dater le niveau de Châtelperron, à la Quina. Si l'on se rapporte à la date de l'horizon VIII de la grotte du Renne, à Arcy (GrN-1742 : 33 860 ± 250 B. P.) qui a livré une industrie de faciès plus évolué, quinze siècles à peine séparent le Moustérien final du Châtelperron. Le bouleversement industriel se manifeste à la Quina quatre millénaires plus tard seulement, à l'Aurignacien I daté de 29 450 avant J.-C. (GrN-1493 : 31 400 ± 350) [([4]), ([7])]. En l'absence de fossiles humains dans les trois couches du Moustérien final, du Châtelperron et de l'Aurignacien I, la frontière entre Paléolithique moyen et supérieur reste encore mal définie. En revanche, le laps de temps au cours duquel la révolution s'est accomplie, est maintenant étroitement délimité.

D'autres gisements moustériens d'Europe centrale et occidentale, datés — ou ayant fourni une date limite — par le radiocarbone, jalonnent les étapes antérieures du Paléolithique moyen : Lebenstedt, en Allemagne (Gro-2083 : 55 500 ± 1000 B. P.) Gorham's Cave, à Gibraltar (Gro-1556 : ca. 47 000 B. P.) et Godarville, en Belgique (W-173 : plus ancien que 36 000 B. P.). La date de la Quina permet une nouvelle évaluation de la durée des temps moustériens dans leur complexité industrielle ([8]).

Précisons la place du Moustérien final de la Quina dans la succession climatique. Le dépôt de pente stérile sur lequel reposent en discordance les foyers du dernier habitat a dû être édifié au cours d'une oscillation froide marquée par l'effondrement des corniches des abris. Nous avons exposé ([9]), en appliquant la méthode Cailleux à l'inclinaison des blocs, qu'il s'agissait d'éboulis de gravité, emballés dans une argile en partie ruisselée. D'autre part, les derniers habitats moustériens sont scellés sous un éboulis de menues blocailles, qui a précédé l'ultime décollement des surplombs, épargnés au cours de l'effondrement antérieur.

Le Moustérien final se place à la fin de l'interstade du Gottweig, daté par certains auteurs autour de 29 000 avant J.-C., bien que la question demeure ouverte. Or le tableau climatique, qui se dessine à la Quina,

à partir du 34e millénaire avant J.-C., jusqu'à l'avènement de l'Aurignacien ne suggère pas les conditions d'un interstade. Les horizons industriels sont scellés sous des dépôts thermoclastiques qui indiquent un climat subarctique, coupé d'épisodes moins rigoureux. Cette succession se retrouve ailleurs dans la région.

D'autres coupes bien datées devront être établies, avant qu'on puisse espérer résoudre cette apparente contradiction, et ordonner la suite des événements climatiques de l'époque de transition entre Paléolithique moyen et supérieur dans les grottes des régions périglaciaires de l'Ouest de la France.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) H. Henri-Martin, *Recherches sur l'évolution du Moustérien dans le gisement de la Quina (Charente)*, III, Paris, 1923.

(2) H. Henri-Martin, *Congrès Préhistorique de France*, 8e session, Angoulême, 1912.

(3) de Vries, *in litt.*, 31 août 1959. Le Professeur de Vries avait ajouté « probably unreliable (too young) ». Au moment du prélèvement, l'industrie n'était pas encore étudiée. C'est seulement à la suite de nos fouilles récentes que son caractère tardif a pû être établi.

(4) J. C. Vogel et H. T. Waterbolk, *Radiocarbon*, 5, 1963, p. 163-202.

(5) M. Bourgon, *Arch. de l'Inst. de Paléontologie humaine*, 27, 1957.

(6) G. Henri-Martin, *Bull. Soc. Préh. fr.*, 58, 1961, p. 796-808.

(7) G. Henri-Martin, *Internationalen Kongress für Vor-und Frühgeschichte*, Hamburg, 1958.

(8) H. L. Movius, Jr., *Current Anthropology*, 1, 1960, p. 355-391.

(9) G. Henri-Martin, *Bull. Soc. Préh. fr.*, 55, no 10, p. 656-660, 1958.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'hypertrophie des lenticelles sous l'influence de l'eau.* Note (*) de M^lle **Liliane Jeanmmaire** et M. **Robert Gorenflot**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'hypertrophie des lenticelles aériennes sous l'influence de l'eau est une conséquence de la transformation hyperhydrique que subissent toutes les cellules lenticellaires, anciennes ou récentes, et tout particulièrement celles d'un important tissu néoformé, ainsi que les cellules corticales primaires sous-jacentes.

Dès 1826, A.-P. de Candolle [1] signalait l'hypertrophie des lenticelles aériennes de rameaux maintenus dans l'eau (*fig.* 1). Depuis, de nombreux auteurs ont examiné les problèmes posés par l'éclatement des lenticelles survenant sous la poussée d'une « masse blanche » qui « se résout finalement en cellules arrondies, isolées » [2]. Pourtant, H. Devaux constate en 1900 « qu'une grande incertitude existe sur la nature des cellules qui s'hypertrophient », incertitude subsistant d'ailleurs en partie après lecture du long Mémoire qu'il consacra aux lenticelles [3]. Depuis, aucun travail nouveau n'ayant été entrepris, à notre connaissance, dans ce domaine, nous avons reconsidéré l'hypertrophie lenticellaire au double point de vue histologique et cytologique, étape nécessaire avant de tenter d'aborder l'aspect physiologique du phénomène.

1. Le matériel. — Les extrémités basales de rameaux plongent, sur une longueur de 20 cm environ, dans l'eau courante d'aquariums à alimentation continue.

Des expériences préliminaires portant sur une cinquantaine d'espèces ont permis de connaître celles dont les lenticelles réagissent au contact de l'eau.

Le choix des espèces retenues pour faire l'objet d'une étude détaillée est basé sur l'existence de deux catégories de lenticelles reconnues par Devaux. Les lenticelles d'un premier type sont caractérisées par l'alternance d'assises de cellules comblantes arrondies, à parois minces non subérifiées laissant entre elles de grands méats, et de lames subéreuses formées de quelques assises de liège. Les lenticelles du second type sont constituées uniquement de nombreuses assises de cellules comblantes subérifiées, arrondies et séparées par d'importants méats mais plus étroitement unies que dans le cas précédent. *Ulmus campestris* L. appartiendrait au premier type, *Sambucus nigra* L. et *Ligustrum vulgare* L. au second.

En fait, nous devions constater rapidement qu'il y avait lieu de reconsidérer cette classification, des modifications structurales pouvant survenir avec les changements de saisons.

L'influence de l'eau a été envisagée successivement sur les lenticelles en formation des pousses herbacées, sur les lenticelles de rameaux d'âges différents et sur des lenticelles radiculaires.

2. TECHNIQUES. — Des coupes transversales et des coupes longitudinales sériées de fragments de rameaux porteurs de lenticelles permettent, au niveau de celles-ci, d'établir des relevés de mitoses et d'évaluer les variations de taille survenues chez les différentes catégories cellulaires sous l'influence de l'eau.

3. LES LENTICELLES DE *Sambucus nigra* (*fig.* 2 à 8). — Quels que soient l'âge des rameaux et la nature des lenticelles (caulinaires ou radiculaires), l'hypertrophie qu'elles subissent au cours de l'immersion est marquée par les étapes suivantes :

1° *Augmentation de taille des cellules subéreuses et des cellules comblantes.* — Le volume des première est, au moins, triplé tandis que celui des secondes peut devenir trois fois plus grand.

2° *Mise en place d'un tissu néoformé.* — Si les cellules des lenticelles témoins ne présentent jamais de mitoses, dès le début de l'hypertrophie des lenticelles sujets, les mitoses sont très nombreuses (plusieurs centaines) dans une zone profonde pouvant atteindre 200 à 300 μ d'épaisseur.

3° *Croissance des cellules néoformées.* — Elles croissent radialement dans des proportions considérables.

4° *Diminution de l'activité mitotique* tandis que tout le territoire lenticellaire devient un *aérenchyme.*

5° *Augmentation de taille des cellules corticales.* — Les lenticelles ne s'hypertrophient plus quand les cellules de l'écorce primaire ont subi, à leur tour, des modifications comparables à celles dont le tissu néoformé a été le siège.

Au niveau des lenticelles primaires en formation sur les jeunes pousses herbacées, dès la mise en place d'une assise génératrice, celle-ci ne produit pas de liège mais uniquement des cellules comblantes qui s'hypertrophient très rapidement (*fig.* 5 et 6).

EXPLICATION DES FIGURES.

Les figures 1, 9 et 10 sont relatives à *Ligustrum vulgare*,
les figures 2 à 8 à *Sambucus nigra.*

Fig. 1. — Rameau dont les lenticelles sont hypertrophiées après séjour dans l'eau.

Fig. 2 et 3. — Appartenant à un même rameau, lenticelle témoin (*fig.* 2) et lenticelle sujet en fin d'évolution (*fig.* 3).

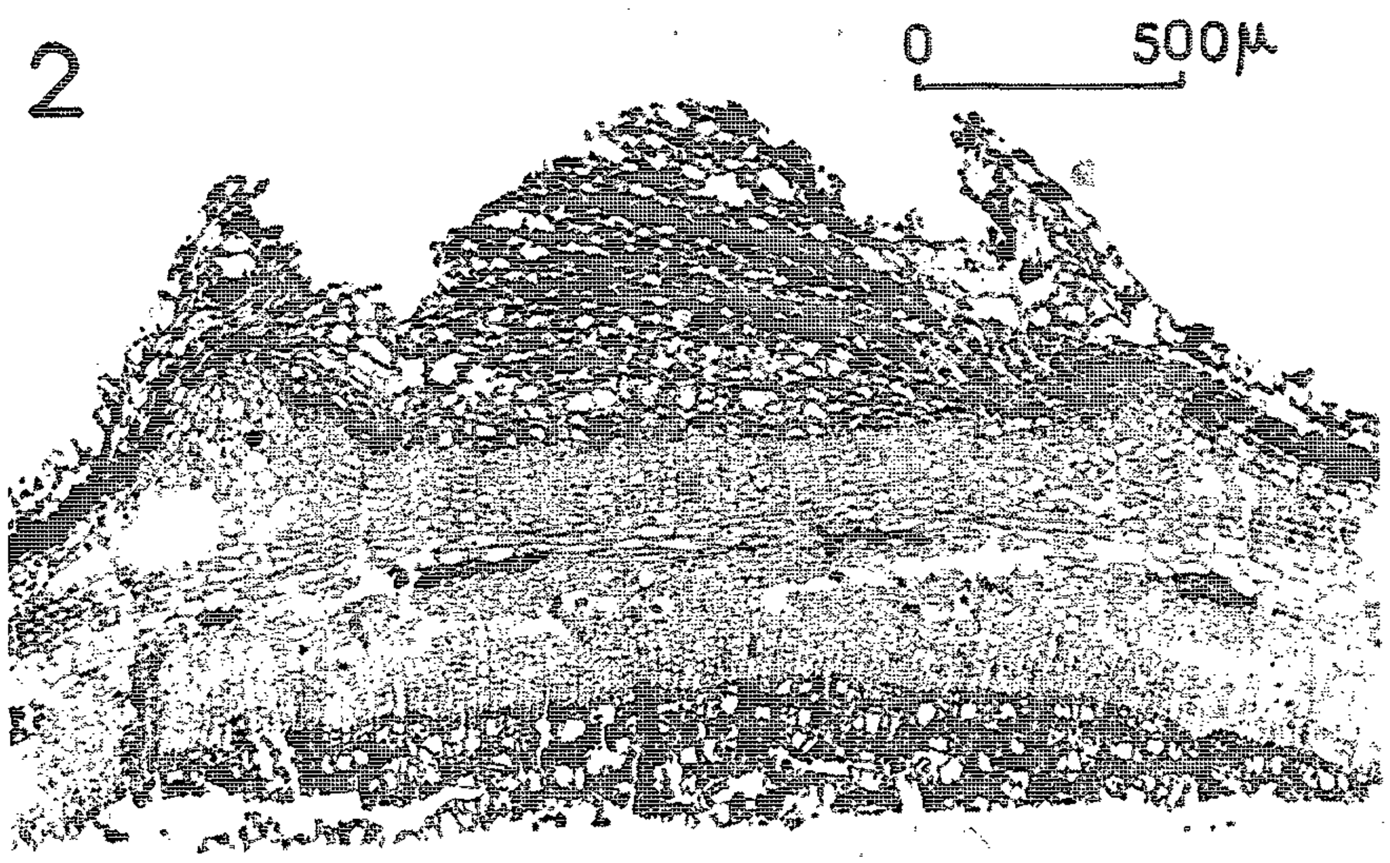
Fig. 4. — Stade intermédiaire. La fermeture subéreuse a éclaté sous la poussée du tissu néoformé dont les cellules commencent à subir la transformation hyperhydrique.

Fig. 5 et 6. — Lenticelle primaire hypertrophiée. Alors que l'assise génératrice subérophellodermique sous-épidermique n'est pas encore en place, le cambium lenticellaire produit déjà des cellules qui se dissocient rapidement (*fig.* 5), mais dont les noyaux sont encore susceptibles de se diviser (prophase de la figure 6).

1




2




3

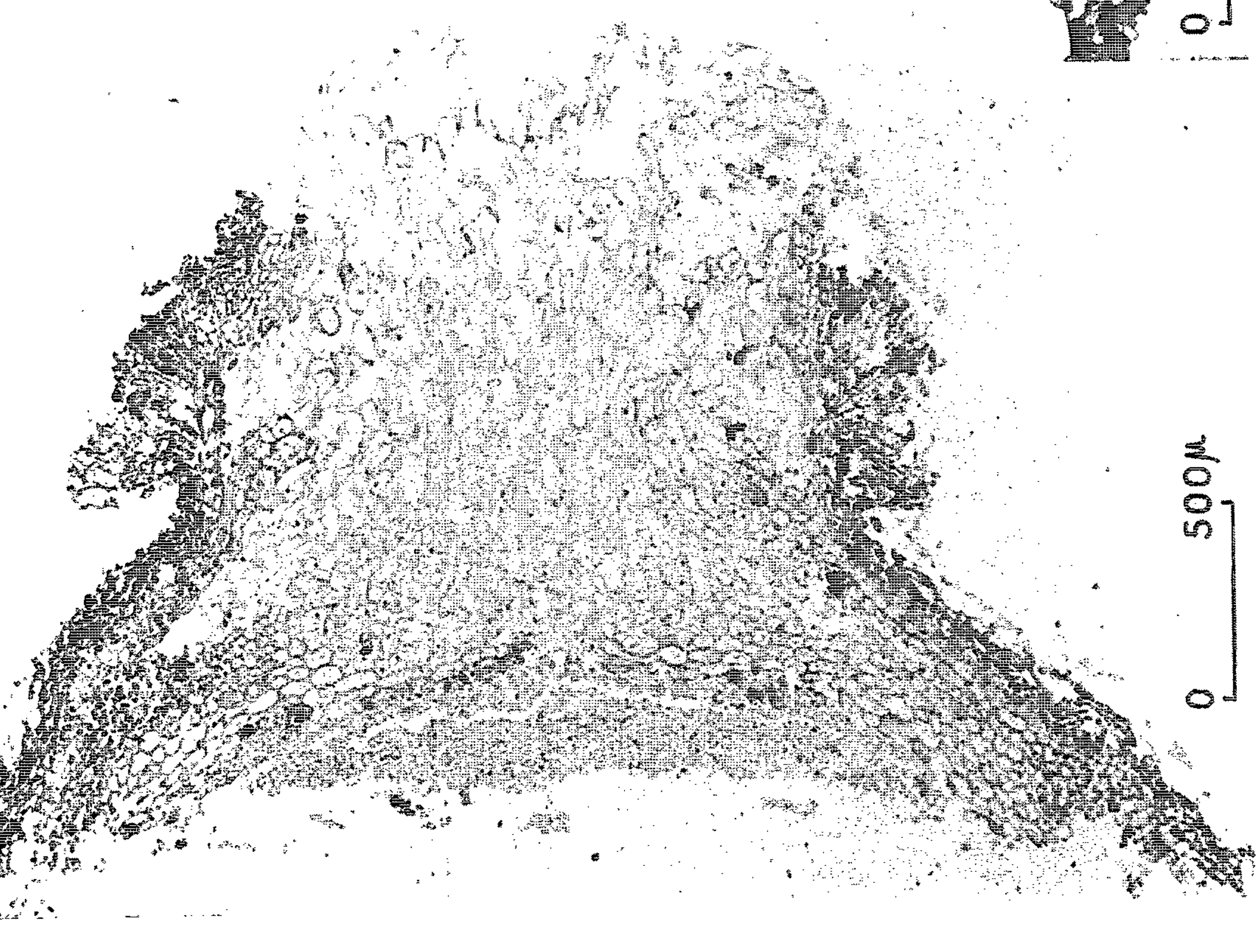
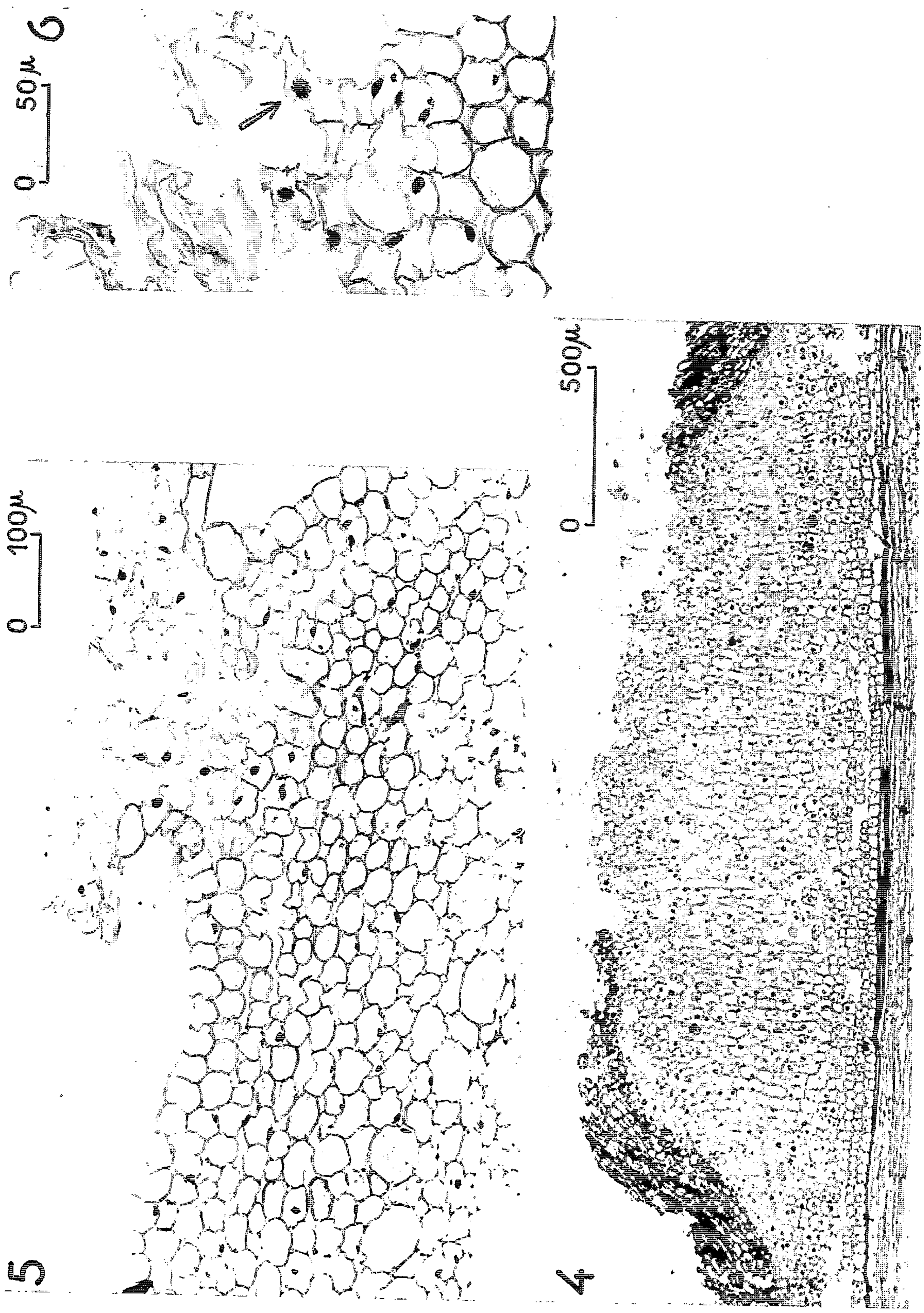


Planche II.



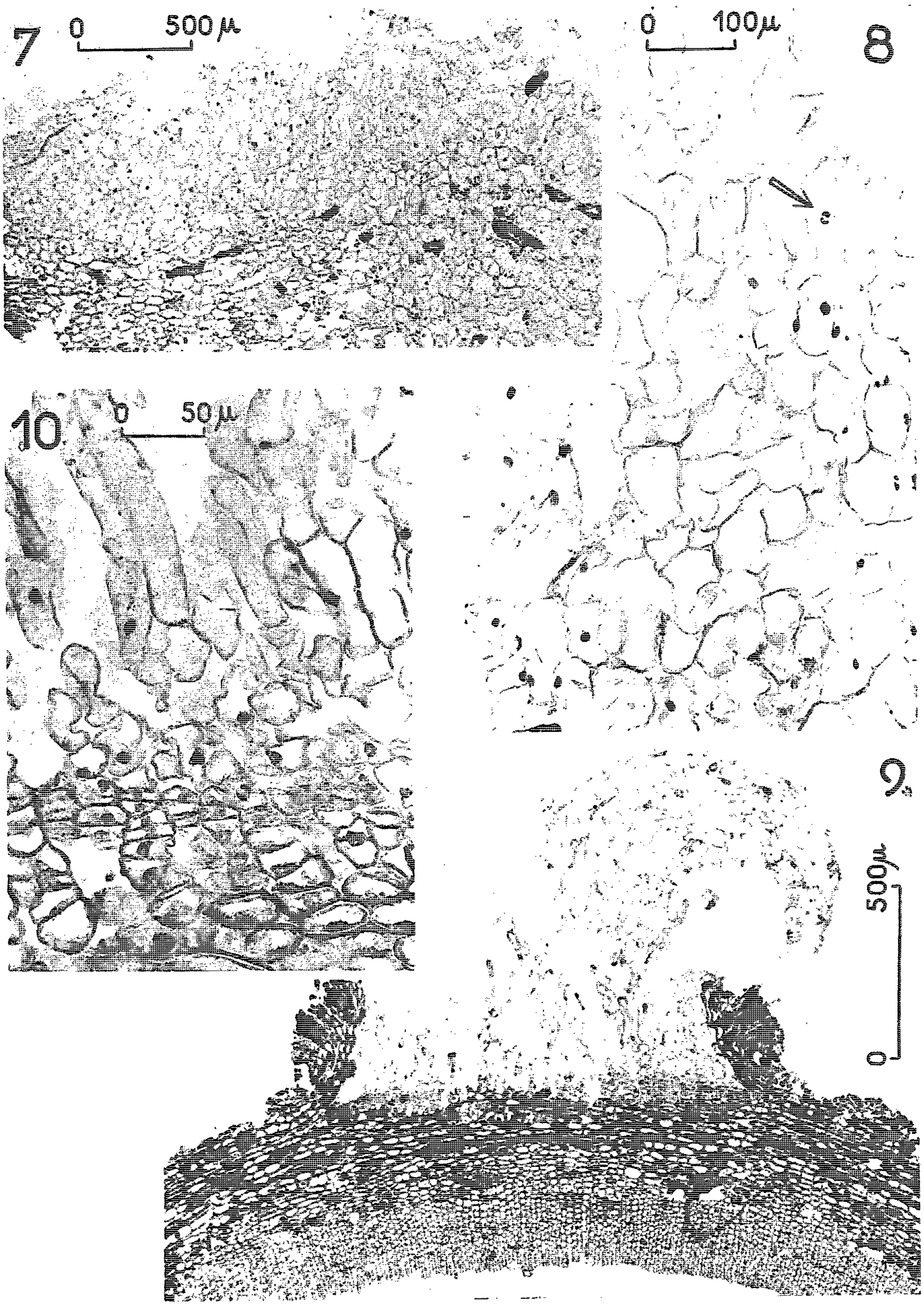

7
0 500 µ
8
0 100µ
10
0 50µ
9
500µ
0

Fig. 7 et 8. — Lenticelle radiculaire hypertrophiée (*fig.* 7). La transformation hyperhydrique peut s'accompagner de divisions nucléaires (*fig.* 8).

Fig. 9 et 10. — L'hypertrophie de la lenticelle est sur le point de cesser. Seules les cellules d'une mince zone cambiale se divisent encore avant de s'accroître et de se dissocier.

4. LES LENTICELLES D'*Ulmus campestris* ET DE *Ligustrum vulgare*. — Chez ces deux espèces, les phénomènes décrits à propos du Sureau se déroulent d'une manière comparable.

L'hypertrophie des lenticelles d'Orme est plus longue à se manifester que chez le Sureau. Les divisions sont moins nombreuses, la prolifération plus lente mais plus durable (plusieurs mois). Quant aux lenticelles de Troène (*fig.* 1, 9 et 10), elles réagissent presque aussi rapidement que celles de Sureau, mais le phénomène se poursuit pendant une période plus longue (encore plusieurs mois).

5. LA TRANSFORMATION HYPERHYDRIQUE. — Les bouleversements subis par les lenticelles aériennes, après séjour dans l'eau, associent des phénomènes d'hypertrophie cellulaire et de dissociation. Au fur et à mesure de l'augmentation de l'imbibition, les membranes squelettiques des cellules constituant les lenticelles s'allongent radialement et s'arrondissent à leurs extrémités. Les méats deviennent de plus en plus importants puis des lacunes se forment. Lorsque les lenticelles ont atteint leur volume maximal, tout le territoire lenticellaire est plus ou moins dissocié. Ces phénomènes sont identiques aux manifestations de la transformation hyperhydrique révélée par l'étude des phénomènes cicatriciels et observés dans certaines cultures de tissus.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus également chez l'Orme par G. Camus, mais dans des cultures de tissu cambial libéro-ligneux ([4]). Ces cultures étaient d'ailleurs réalisées en atmosphère dont l'état hygrométrique était voisin de la saturation et sans apport d'aucune substance spéciale. « La surface du fragment, située en dehors du milieu, s'est en effet recouverte de cellules incolores, allongées, ne gardant entre elles que des liaisons réduites, dont l'ensemble constituait au bout de 15 jours de culture un duvet blanchâtre atteignant 7 à 8 mm d'épaisseur ». Le tissu formé était constitué de « cellules analogues aux cellules très turgescentes connues depuis longtemps sous le nom de cellules hyperhydriques ».

A. W. Naylor, G. Sander, F. Skoog, chez les cellules médullaires de Tabac ([5]), J. Bartos ([6]) et R. J. Gautheret ([7]), dans les tissus de Carotte, ont montré que l'hypertrophie cellulaire est susceptible de s'accompagner de divisions nucléaires conduisant à une structure cénocytique. Dans le cas présent, les cellules du tissu néoformé restent, le plus souvent, uninucléées quel que soit le degré de la transformation hyperhydrique atteint. Pourtant, certaines peuvent devenir binucléées chez le Sureau.

Les modifications dont les lenticelles aériennes sont le siège, sous l'influence de l'eau, sont donc à rapporter à une transformation hyper-

hydrique typique des cellules mises en place avant l'action de l'eau et de celles formées pendant l'immersion.

6. ASPECT PHYSIOLOGIQUE DU PHÉNOMÈNE. — Les remarques suivantes peuvent être faites :

— Il existe une corrélation nette entre l'hypertrophie des lenticelles et la présence de pousses feuillées ou de bourgeons sur les rameaux étudiés.

— L'humidité externe semble être le stimulus essentiel déclenchant le phénomène.

— Des évaluations comparées de la surface poreuse des lenticelles avant et après hypertrophie montrent que cette surface peut devenir $10^4$ fois plus élevée pendant l'immersion. La mise en place de tissu néoformé subissant la transformation hyperhydrique facilite donc la pénétration dans les tissus de l'oxygène dissous. Si aucun des troubles mitotiques liés à l'anoxie n'a été décelé au niveau des lenticelles, d'autres expériences sont nécessaires pour savoir si l'oxygénation des cellules les plus profondes est suffisante.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) A.-P. DE CANDOLLE, *Ann. Sc. nat.*, 7, 1826, p. 5.
(2) A. DE BARY, *Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne*, Leipzig, 1877, 663 pages.
(3) H. DEVAUX, *Ann. Sc. nat.*, 12, 1900, p. 1-240.
(4) G. CAMUS, *C. R. Soc. Biol.*, 139, 1945, p. 676-677.
(5) A. W. NAYLOR, G. SANDER et F. SKOOG, *Physiol. Plant.*, 7, 1954, p. 25-29.
(6) J. BARTOS, *Ceskoslovenska Biologie*, 3, 1954, p. 206-213.
(7) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux* (techniques et réalisations), Masson, Paris, 1959, 863 pages.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du 3-amino-1.2.4-triazol sur la phosphorylation photosynthétique des chloroplastes isolés d'*Oryza sativa *L. et comparativement d'autres plantes* (Spinacia oleracea *L. et* Bryophyllum Daigremontianum *Berger*). Note (*) de Mme **Suong Phung-Nhu-Hung**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Aux concentrations inférieures à $5.10^{-2}$ M, l'aminotriazol n'exerce aucune inhibition sur la phosphorylation photosynthétique. Il peut même avoir une action stimulante. Par contre, aux très fortes doses ($5.10^{-1}$ M), la photophosphorylation et la réaction de Hill sont complètement inhibées.

Dans les feuilles de Riz chlorotiques sous l'action de l'aminotriazol, la formation des hexoses-phosphates et de l'adénosine-triphosphate (ATP) reste cependant active (1).

Le présent travail concerne l'action *in vitro* du toxique sur la photophosphorylation des chloroplastes isolés de Riz, d'Épinard et de *Bryophyllum.*

Les chloroplastes sont séparés par centrifugation différentielle. Pour le Riz et l'Épinard, la méthode utilisée est celle d'Avron (2) mais sans lavage; le broyage est effectué dans un volume de tampon double du poids de substance fraîche des feuilles (Épinard) ou quadruple (Riz). Pour le *Bryophyllum,* la technique employée est celle de Maslow (3).

La chlorophylle est dosée suivant la méthode d'Arnon (4).

Les expériences de phosphorylation et les mesures du dégagement de $O_2$ sont effectuées à 15°C, sous atmosphère d'azote, dans un appareil de Warburg. Un éclairement d'environ 85 000 lx est obtenu à la base des fioles.

Le milieu réactionnel, de pH 7,8, contient pour un volume total de 3 ml, en micromoles : tampon Tris (trihydroxyméthylaminométhane), 40; $MgCl_2$, 10; NaCl, 60; $K_2HPO_4+NaH_2PO_4$, 10; ADP (adénosine-diphosphate), 10; $^{32}PO_4HNa_2$ : $2.10^5$ coups/mn; 100 à 250 $\mu$g de chlorophylle; ATZ (aminotriazol) : $10^{-4}$ M à $5.10^{-1}$ M. Les cofacteurs de photophosphorylation cyclique sont : la vitamine $K_3$ ou ménadione sous forme de bisulfite (0,3 $\mu$M) ou la flavine mononucléotide [FMN (0,3 $\mu$M)] ou le phénazine méthosulfate [PMS (0,1 $\mu$M)]. Le ferricyanure de potassium [$K_3Fe(CN)_6$ (15 $\mu$M)] ou le nicotinamide adénine dinucléotide phosphate [NADP (4 $\mu$M)] sont utilisés comme réactifs de Hill. La réaction est déclenchée par l'illumination des fioles et arrêtée par l'extinction de la lumière et l'addition de 0,3 ml d'acide trichloracétique à 20 % dans le milieu réactionnel. Le contenu des fioles est centrifugé et la radioactivité de l'adénosine-triphosphate du surnageant est déterminée après sa séparation du phosphate inorganique selon Umbreit (5) pour la photophosphorylation

couplée avec la réduction du ferricyanure de potassium et selon la méthode de Nielsen et Lehninger modifiée par Avron [2] pour tous les autres cas.

Le tableau I résume les principaux résultats obtenus pour la photophosphorylation cyclique avec différents cofacteurs et en présence de concentrations croissantes d'ATZ.

TABLEAU I.

*Activité phosphorylante des chloroplastes isolés, exprimée en micromoles d'ATP formées par milligramme de chlorophylle et par heure.*

| Source de chloroplastes. | Cofacteurs. | Témoins. | Concentrations d'ATZ (M). $10^{-3}$. | $5.10^{-3}$. | $10^{-2}$. | $5.10^{-2}$. | $10^{-1}$. | $5.10^{-1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Riz | FMN | 35 | 37 | 33 | 33 | 27 | 27 | 1 |
| | Vit. $K_3$ | 33 | 34 | 33 | 30 | 30 | 28 | 6 |
| Épinard | FMN | 124 | 137 | 122 | 133 | 102 | 95 | 5 |
| | Vit. $K_3$ | 148 | 150 | 150 | 150 | 113 | 113 | – |
| Riz | PMS | 82 | 99 | 147 | 156 | 139 | 109 | 5 |
| *Bryophyllum* | PMS | 125 | – | – | – | 195 | – | – |

Avec la flavine mononucléotide ou la vitamine $K_3$ comme cofacteurs, l'aminotriazol n'exerce aucune action sur la phosphorylation photosynthétique des chloroplastes de Riz et d'Épinard, aux concentrations inférieures à $5.10^{-2}$ M. Mais à $5.10^{-2}$ M, le taux de phosphorylation des chloroplastes traités montre une légère diminution (20 %). Cette inhibition augmente avec la concentration d'aminotriazol; à $5.10^{-1}$ M, elle est de 100 %. (Il a été soigneusement vérifié que le pH du milieu réactionnel n'est absolument pas modifié par l'addition de l'aminotriazol à dose massive.)

Quand le cofacteur est du phénazine méthosulfate, l'aminotriazol, de $10^{-3}$ M à $10^{-1}$ M, présente la particularité de stimuler la photophosphorylation (Riz et *Bryophyllum*); l'augmentation du taux d'ATP formé peut atteindre 90 %. L'effet inhibiteur de l'aminotriazol ne se manifeste qu'aux très fortes concentrations, supérieures à $10^{-1}$ M, de façon brutale et totale (90 % d'inhibition à $5.10^{-1}$ M).

Les résultats de la photophosphorylation non cyclique et du dégagement de $O_2$ sont exposés dans le tableau II.

Avec le nicotinamide adénine dinucléotide phosphate, le taux de phosphorylation et le dégagement de $O_2$ sont diminués de la même manière (20 %) par l'aminotriazol à $5.10^{-2}$ M. Les chloroplastes sont entièrement inhibés à $5.10^{-1}$ M (Épinard).

La photophosphorylation liée à la réduction du ferricyanure de potassium semble un peu moins sensible à l'action inhibitrice de l'aminotriazol. A $5.10^{-2}$ M, aucune diminution de l'ATP formé et du dégagement de $O_2$ n'est encore constatée et à $5.10^{-1}$ M, tandis que la photophosphorylation est presque complètement inhibée, le volume de $O_2$ dégagé reste égal au 1/3 ou au 1/5 de celui des témoins (Épinard et *Bryophyllum*).

TABLEAU II.

*Activité phosphorylante et activité Hill des chloroplastes isolés, exprimées en micromoles d'ATP formées et en microlitres de $O_2$ dégagés par milligramme de chlorophylle et par heure (*).*

| Source de chloroplastes. | Cofacteurs. | Activité des chloroplastes (mg chl/h). | Témoins. | Concentrations d'ATZ (M). 5.10⁻³. | 5.10⁻². | 5.10⁻¹. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Épinard ............ | NADP(**) | μM ATP | 42 | 40 | 32 | 0 |
| | | μl $O_2$ | 358 | 320 | 270 | 0 |
| *Bryophyllum* ........ | $K_3Fe(CN)_6$ | μM ATP | 34 | 33 | 33 | 3 |
| | | μl $O_2$ | 277 | 271 | 299 | 103 |
| Épinard ............ | $K_3Fe(CN)_6$ | μM ATP | 79 | 81 | 77 | 4 |
| | | μl $O_2$ | 792 | 804 | 800 | 147 |

(*) Le tampon d'extraction ne renferme pas d'ascorbate de sodium.

(**) Les chloroplastes ont été brisés en les mettant en suspension dans un milieu hypotonique (ClNa 0,035 M). Le milieu réactionnel contient en plus, de l'extrait de chloroplastes (surnageant obtenu par centrifugation à 0°C pendant 30 mn à 20 000 g de la suspension de chloroplastes brisés).

L'ensemble de ces résultats montre que :

*a.* Aux concentrations inférieures à $5.10^{-2}$ M, l'aminotriazol non seulement n'exerce aucune inhibition sur la phosphorylation photosynthétique, mais peut même avoir une action stimulante sur la photophosphorylation catalysée par le phénazine méthosulfate;

*b.* Aux très fortes doses ($5.10^{-1}$ M), l'aminotriazol inhibe presque complètement la phosphorylation et la réaction de Hill. Il n'agit pas comme un découpleur; à ce point de vue, il se comporte comme le dinitrophénol [6], mais avec une sensible différence : les concentrations inhibitrices sont 100 fois plus faibles pour le dinitrophénol.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) S. NGUYEN-THI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1996.

(2) M. AVRON, *Biochim. Biophys. Acta*, 40, 1960, p. 257-272.

(3) M. MASLOW, *Physiol. Vég.*, 1964 (sous presse).

(4) D. I. ARNON, *Plant Physiol.*, 24, 1949, p. 1-15.

(5) W. W. UMBREIT, R. H. BURRIS et J. F. STAUFFER, *Manometric techniques and tissue metabolism*, Burgess Publishing Co., Minneapolis 15, Minn., 1951, p. 208.

(6) D. W. KROGMANN, A. T. JAGENDORF et M. AVRON, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 272-277.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Induction expérimentale de la formation de scyphies chez quelques plantes à feuilles en rosettes.* Note (*) de M. **Pierre Dupuy**, présentée par M. René Souèges.

L'action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique sur des semis de *Taraxacum*, *Plantago* et *Primula* induit la formation de rosettes peu fournies, dépourvues de bourgeon terminal, au centre desquelles se forment des feuilles scyphiées, pétiolées, à port dressé, qui sont comparables à celles qui apparaissent spontanément soit chez le *Bergenia crassifolia* Mœnch., soit chez les Sarracéniacées.

Les plantes à feuilles en rosette, dépourvues de pétiole, produisent facilement des feuilles en cornet, sous l'action des désherbants, dans les exploitations agricoles. Nous avons reproduit ces monstruosités par pulvérisation d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique en solution aqueuse sur des semis des : *Taraxacum Dens-Leonis* L., *Plantago media* L., *Plantago lanceolata* L. et *Primula elatior* Jacq. (1).

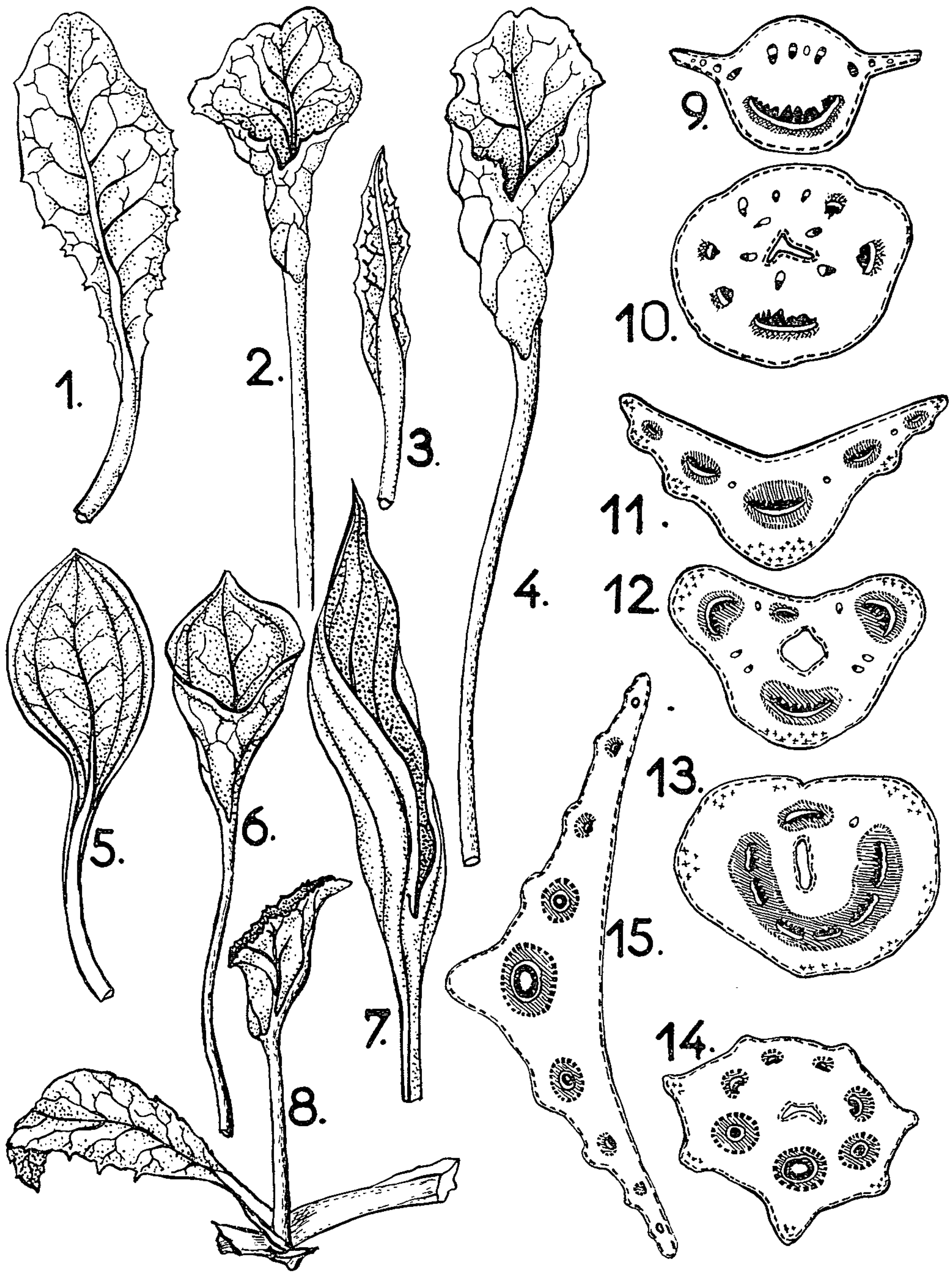
Dans tous les cas, les rosettes anormales présentaient un nombre réduit de feuilles; celles de la périphérie demeuraient peu modifiées (*fig.* 1), mais en approchant du centre, leur limbe était de plus en plus réduit (*fig.* 3). Le milieu de la rosette était occupé par une ou deux feuilles en cornet dont la formation avait épuisé tout le méristème apical.

Ces scyphies (*fig.* 2, 4, 6, 7 et 8) avaient une morphologie unifaciale consécutive à l'enroulement des marges latérales au-dessus de la face ventrale (adaxiale) de la feuille. Cette modification entraînait la formation d'un pétiole unifacial relativement long, complètement entouré par l'épiderme dorsal de la nervure médiane. Cette unifacialité imposait aux pièces un port dressé, alors que les feuilles normales bifaciales de la rosette demeurent étalées.

Au point de vue morphologique, les scyphies du *Primula*, du *Plantago media* et du *Taraxacum* étaient analogues à celles du *Bergenia crassifolia* Mœnch (2); celles du *Plantago lanceolata* ressemblaient davantage à celles de l'*Heliamphora nutans* Benth. ou du *Sarracenia purpurea* L. (3).

Ainsi l'apparition de ces scyphies tératologiques présentait les mêmes caractéristiques que la formation des scyphies chez les plantes qui en possèdent normalement (*Bergenia* ou Sarracéniacées), à la différence que, chez ces dernières, le centre de la rosette est occupé par l'inflorescence. C'est du reste la proximité de cette dernière qui avait conduit Gavaudan (5) à postuler que la formation des scyphies est induite par la sexualisation. Mais, en ce qui concerne les anomalies que nous décrivons ici, il est possible que la suppression du bourgeon apical par le désherbant soit, pour une part, responsable de l'acquisition de l'unifacialité par les phyllomes terminaux.

Au point de vue anatomique, la formation du cornet et la perte de la dorsiventralité sont le résultat de l'enroulement de la feuille, la disparition




*Taraxacum Dens-Leonis* L. — Fig. 1 : Jeune feuille normale; Fig. 9 : Coupe transversale de la base de celle-ci; Fig. 2 et 4 : Feuilles scyphiées; Fig. 10 : Coupe transversale de la base de la scyphie; Fig. 3 : Feuille à limbe atrophié.

*Plantago media* L. — Fig. 5 : Jeune feuille normale; Fig. 11 : Coupe transversale de la base de celle-ci; Fig. 6 : Feuille scyphiée; Fig. 12 et 13 : Coupes transversales de la base de différentes scyphies.

*Pantago lanceolata* L. — Fig. 7 : Feuille scyphiée.

*Primula elatior* Jacq. — Fig. 8 : Feuille scyphiée; Fig. 14 : Coupe transversale de la base de la scyphie; Fig. 15 : Coupe transversale de la base d'une feuille normale.

Toutes les figures sont réduites de 1/3.

Le xylème est représenté en noir, le phloème en blanc, les fibres en hachuré et les endodermes en traits interrompus.

de la face supérieure entraînant la formation d'un pétiole unifacial, conformément au mécanisme proposé par Troll (4).

Chez les *Plantago*, les faisceaux collatéraux entourés de fibres cellulosiques, normalement disposés en arc très ouvert (*fig.* 11), étaient en cercle dans le pétiole des scyphies (*fig.* 12), parfois assez rapprochés les uns des autres pour s'unir (*fig.* 13).

La formation de scyphies chez le *Primula* se produisait avec une réorganisation identique en cercle des faisceaux, qui sont concentriques, amphiphloïques et entourés d'endodermes bien différenciés (*fig.* 14 et 15).

Chez le *Taraxacum* la vascularisation de la nervure présente normalement (*fig.* 9) une symétrie presque radiale, due à l'existence de deux arcs de faisceaux collatéraux opposés : l'un antérieur, l'autre postérieur, tournant l'un vers l'autre leurs pôles ligneux. L'enroulement conduisant à l'unifacialité transformait cette structure en deux cercles concentriques de faisceaux : le premier externe, dont les pôles ligneux étaient tournés vers l'intérieur, le second, plus interne, dont les pôles ligneux étaient tournés vers l'extérieur (*fig.* 10). Une telle disposition est très analogue à celle des pétioles des feuilles normalement scyphiées des *Sarracenia* et très voisine également de celle des pétioles de feuilles palmatiséquées peltées de certaines Araliacées ornementales (*Schefflera*).

Ainsi, la formation de structure unifaciale par enroulement peut apparaître dans des pièces dont la vascularisation présente déjà une symétrie radiale, ce qui laisse supposer, soit qu'il existe deux sortes de mécanismes conduisant à l'unifacialité, soit que le même mécanisme peut se répéter en se superposant à lui-même dans un phyllome. De toute façon, l'unifacialité d'un pétiole ne doit pas être considérée en elle-même comme une marque de peltation latente, puisqu'il apparaît ici que cette dernière peut se réaliser par un processus qui ne la met pas en cause.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) Des anomalies identiques ont été décrites chez le *Bellis perennis* par A. Arber (*The natural Philosophy of Plant Form*, Cambridge, 1950, p. 106) et chez le *Plantago major* L. par J. Rousseau (Société de Pharmacie de Bordeaux, séance du 13 juin 1963).

(2) P. Dupuy, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Poitiers, 1963, p. 115.

(3) A. Arber, *Ann. of Bot.*, 5, 1941, p. 563-578.

(4) W. Troll, *Vergleichende Morphologie der hönheren Pflanzen*, 1, 1932, p. 1177.

(5) P. Gavaudan, *Travaux du Labo. de Biol. végétale de Poitiers*, Article 12, 1959, p. 1-11.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

ENTOMOLOGIE. — *Le* Platymischus dilatatus *Weswood, Hyménoptère parasite des Diptères.* Note (*) de Mme **Denyse Moriceau-Hay**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

*Platymischus dilatatus* W. est un Hyménoptère de la famille des *Diapriidæ*. Vivant au bord de la mer, il parasite les pupes de Diptères de la zone intertidale. Il a été signalé en France pour la première fois par Baudoin (1) à Roscoff, puis à l'île de Ré (2), où on l'a observée « sur les levées de galets et les blocs rocheux partiellement recouverts de fucus en décomposition ».

1. Un élevage de *Platymischus* réalisé au laboratoire depuis six mois par infestation de pupes de *Cœlopa* et d'*Orygma*, nées également au laboratoire, a permis des observations biologiques et expérimentales dont nous rapportons ici quelques résultats.

La captivité ne gène pas la reproduction de ces Insectes : six générations ont été obtenues jusqu'à présent. Chaque femelle pond activement dès sa naissance en enfonçant sa tarière dans une des pupes mises à sa disposition. Elle pique plusieurs fois et souvent; la même pupe peut être parasitée par d'autres pondeuses.

La durée du développement des œufs jusqu'à l'éclosion des adultes est en moyenne de six semaines; des variations de température de quelques degrés réduisent ou augmentent cette période de 2 ou 3 jours.

Les *Platymischus* issus de pupes vivent parfaitement sans se nourrir s'ils se trouvent en atmosphère humide; leur longévité peut atteindre cinq semaines.

A l'éclosion, on observe en plusieurs points de la pupe, la sortie d'adultes des deux sexes. On en compte de 3 à 37 mais, en fait, à l'origine, les parasites en développement sont toujours nombreux; ce sont des variations de degré hygrométrique qui, entraînant parfois une mauvaise conservation de la pupe hôte, troublent et arrêtent de ce fait le développement des embryons qu'elle renferme.

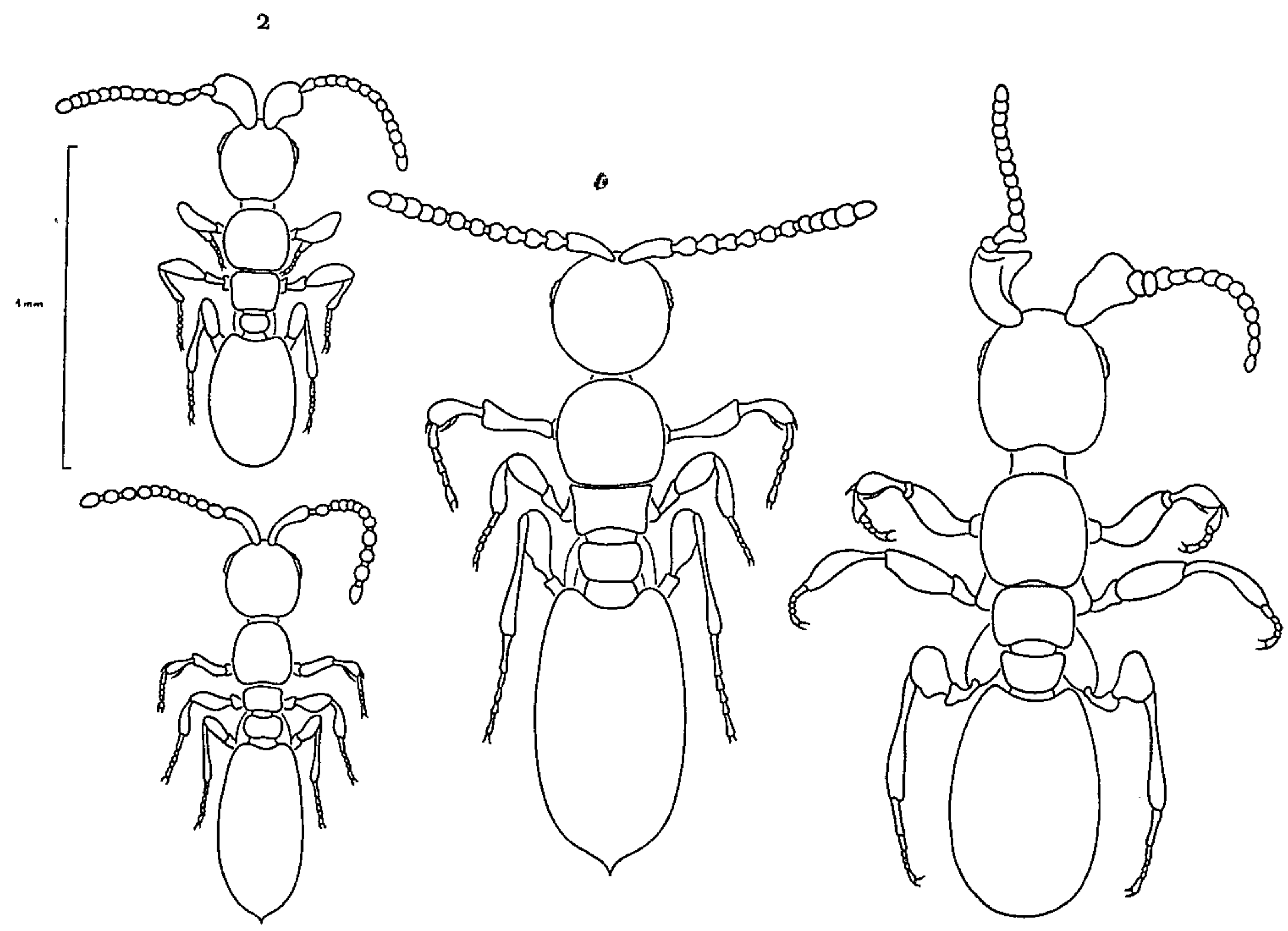
Les femelles sont deux fois plus nombreuses que les mâles (sur 389 *Platymischus* comptés, 253 étaient femelles et 136 mâles), contrairement à ce qui fut observé dans la nature où, sur 178 individus ramassés, Baudoin dénombra 132 mâles et 26 femelles (résultats non publiés).

L'accouplement et la ponte se font dès la naissance et semblent pouvoir se réaliser à n'importe quel moment de la vie de l'Insecte. La survie des imagos en absence de nourriture, l'importance du nombre des femelles témoignent d'une haute adaptation de ces animaux au parasitisme; de même, leur capacité de se développer indifféremment au sein des pupes de *Cœlopa* ou d'*Orygma*, est à souligner, bien que ces Diptères hôtes appartiennent à un même groupe : la famille des Cœlopidés, et présentent le

même mode de vie. Elle augmente, en les doublant, les chances de pontes de la femelle et par là la fécondité du parasite, et accroît son extension géographique.

2. Existe-t-il une spécificité parasitaire à l'égard de la famille des Cœlopidés, ou tout au moins à l'égard des Diptères de la zone intertidale ?

Pour répondre à cette question, les pupes des hôtes normaux des *Platymischus* ont été remplacées par des pupes de *Calliphora* dans les flacons d'élevage. Six semaines plus tard, des éclosions se sont produites montrant des parasites parfaitement conformés, nombreux (de 10 à 36 par pupe) et fort actifs. L'ensemble de la population appartenant à cette première génération contient des individus de taille plus grande et plus uniforme que celle des parents (*voir* la figure).




*Platymischus dilatatus* W. — 1, femelle provenant d'une pupe de *Cœlopa*; 2, mâle provenant d'une pupe de *Cœlopa*; 3, femelle provenant d'une pupe de *Calliphora*; 4, mâle provenant d'une pupe de *Calliphora*.

Les mâles ont aussitôt cherché à s'accoupler et, en présence de nouvelles pupes de *Calliphora*, les femelles se sont hâtées de piquer et de pondre. Une deuxième génération de *Platymischus* issus de pupes de *Calliphora* a été obtenue dans des délais normaux.

Nous conclurons de cette expérience que, contrairement à beaucoup de parasites, les *Platymischus* sont très peu stricts dans le choix de l'hôte. Non seulement ils ne présentent pas de spécificité parasitaire taxonomique,

mais ils n'ont pas davantage de spécificité écologique puisqu'ils parasitent des animaux appartenant à un milieu très différent de celui où ils évoluent habituellement. On peut alors se demander quel facteur leur interdit de se multiplier sur le continent ? L'absence d'une locomotion rapide et ample ? L'existence de prédateurs ? Un degré hygrométrique différent sur les étendues séparant les lieux de ponte possibles ? Un terrain de nature défavorable ? Cette dernière raison n'est pas sans importance puisque cet Insecte ne se rencontre jamais dans les régions ensablées [2]. Il est possible que le sol continental constitue un obstacle analogue au sable, à son installation.

(*) Séance du 16 mars 1964.
[1] *XIIIe Congrès international de Zoologie*, Paris, 21-27 juillet 1948.
[2] *Cahier Et. Biol.*, nos 8-9, 1962.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
*Faculté des Sciences*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

ENTOMOLOGIE. — *Données biochimiques et histochimiques sur l'incorporation du sulfate de sodium radioactif, chez* Gryllus bimaculatus *de Geer* (*Insecte, Orthoptère*). Note (*) de M. **Roger Martoja**, présentée par M. Jean Roche.

Après injection ou ingestion de sulfate de sodium radioactif, une forte radioactivité est mise en évidence, par chromatographie, dans les acides aminés soufrés du Grillon. Par l'analyse histochimique et histoautoradiographique, on peut situer l'origine de l'émission radioactive à la fois sur les protéines sulfhydrilées de nombreux organes, et, pour une moindre part, sur les sulfomucopolysaccharides du tissu conjonctif.

On considère généralement que les organismes supérieurs, à de rares exceptions près [(1), (2), (3)], sont incapables de convertir le soufre minéral en soufre organique, si bien que, chez les Vertébrés, l'incorporation du radiosulfate de sodium a été proposée comme méthode de mise en évidence de composés renfermant du soufre minéral [sulfolipides et surtout sulfomucopolysaccharides (4)]. Pourtant, dès 1953, la transformation du soufre minéral en élément organique a été démontrée chez les Dictyoptères (5), puis chez d'autres Insectes (6), et pour les premiers, cette possibilité semble liée à la présence de symbiotes intracellulaires (7). Les Orthoptères *sensu stricto* n'ont pas été étudiés de ce point de vue; les seules données sont dues à Fuzeau-Braesch (8) qui posa le problème de la conversion du sulfate en soufre organique dans les protéines cuticulaires. A la suite de la mise en évidence, chez les Grylloidea, d'un segment intestinal à bactéries, qui est le siège d'une importante fixation de radiosulfate (9), il a paru opportun d'étudier la destinée du soufre minéral chez ces Insectes.

De jeunes imagos de *Gryllus bimaculatus* ont reçu une injection de radiosulfate de sodium stérile (10 à 20 μCi) et ont été autopsiés une semaine plus tard; d'autres ont ingéré ce composé. Le matériel a été, soit fixé au formol, ou au mélange de Carnoy (étude histoautoradiographique), soit traité par la méthode de Hilchey et coll. (10) (étude biochimique); dans ce dernier cas, nous avons procédé à l'élimination des ions $SO_4$ libres ou provenant de l'hydrolyse des sulfopolysaccharides. Pour l'analyse chromatographique, les systèmes de solvants suivants ont été utilisés :

1 (descendant) : *n*-butanol, acide acétique, eau (4 : 1 : 1);
2 (descendant) : éthanol, *t*-butanol, ammoniaque 58 %, eau (60 : 20 : 5 : 15);
3 (ascendant) : *n*-butanol, butanone, eau (10 : 10 : 5);
4 (ascendant) : éthanol-*n*-butanol, eau, acide propionique (10 : 10 : 5 : 2);
5 (ascendant) : éthanol, *n*-butanol, eau, pipéridine (10 : 10 : 5 : 2);
6 (descendant) : *t*-butanol, acide formique, eau (75 : 10 : 15).

Une radioactivité importante a été révélée, par contact avec l'émulsion photographique « Kodirex », sur des taches, dont certaines donnent une

réaction positive à la ninhydrine. Les $R_f$ de ces taches sont portés dans le tableau suivant :

| Système. | Glandes annexes mâles. | Reste du corps (sauf tube digestif). |
|---|---|---|
| 1.......... | 0,04-0,06-*0,13*-**0,52** | Traînée-**0,50** |
| 2.......... | 0,22-*0,56*-**0,85** | 0,30-0,38-0,44-*0,56*-**0,80** |
| 3.......... | *0*-**0,22**-0,50 | |
| 4.......... | 0-*0,14*-**0,52** | *0,12*-traînée-**0,46** |
| 5.......... | *0,20*-**0,60** | Traînée-*0,22*-**0,60** |
| 6.......... | 0,06-0,35-0,58-**0,78** | *0,20*-0,40-0,60-**0,80** |

Les $R_f$ inscrits en *italique* peuvent être rapportés à la cystine, ceux portés en caractères gras à la méthionine. Le terme « traînée » correspond à des taches trop allongées pour que leur position puisse être calculée avec une précision suffisante. De nombreuses taches n'ont pu être attribuées à des composés faciles à déterminer; il s'agit souvent d'images radiographiques assez faibles, d'où leur inconstance. Malgré ces restrictions, la présence de cystine et de méthionine dans les hydrolysats prouve que le sulfate de sodium a été réduit, avec incorporation de soufre dans les acides aminés.

Sur coupes histologiques, on observe une radioactivité notable dans la plupart des organes : tissu adipeux et œnocytes; testicules; paroi épithéliale du tube digestif (mésentéron notamment), des tubes de Malpighi et des voies génitales femelles; tissu conjonctif; muscles. La radioactivité est considérable au niveau de l'amas bactérien de l'iléon et dans certains tubes glandulaires des annexes génitales mâles. Les coupes ont alors été traitées par les méthodes de détection des mucopolysaccharides acides et par celles de mise en évidence des protéines sulfhydrilées; d'autres ont subi une méthylation à 60°C, traitement qui, comme nous l'avons vérifié, est sans action sur la radioactivité des protéines.

Le *tissu conjonctif* donne une réaction positive à l'acide periodique-Schiff, est métachromatique et se colore par le bleu Alcian; il ne contient pas de groupements SH histochimiquement décelables et n'incorpore pas la méthionine radioactive de façon notable. La radioactivité qu'il émet après injection de radiosulfate disparaît rapidement par méthylation (1 h suffit). On doit donc rapporter sa radioactivité à des sulfopolysaccharides.

Au niveau du *tissu adipeux*, des *œnocytes*, des *testicules*, des *épithélium* de toute nature, des *muscles*, les réactions des polysaccharides sont faibles ou nulles, celles des protéines sulfhydrilées sont d'intensité moyenne ou élevée. Tous ces tissus incorporent la méthionine-$^{35}$S. La radioactivité obtenue après injection de radiosulfate persiste après méthylation, même prolongée jusqu'à 24 h. L'émission radioactive ne peut donc être attribuée qu'à du soufre engagé dans des protéines.

Dans les *glandes annexes mâles*, qui comprennent une dizaine de catégories de tubes donnant des sécrétions différentes, la radioactivité est

intense dans la sécrétion des tubes latéraux et ventraux, les plus volumineux de tous, et également dans celle de tubes de plus faible calibre, situés latéralement de chaque côté du réservoir glandulaire et débouchant dans cette poche un peu en avant des tubes précédents. La sécrétion des premiers ne donne aucune des réactions des glucides, sauf après démasquage par la pepsine cristallisée, à la suite duquel on observe une faible métachromasie $\gamma$. Par contre, tyrosine et protéines sulfhydrilées y sont très abondantes, et la méthionine-$^{35}$S s'incorpore au produit de sécrétion. La radioactivité due au sulfate de sodium persiste après une méthylation prolongée, mais elle est moins forte que sur les coupes non méthylées, quand les pièces ont été fixées au mélange de Carnoy, alors qu'elle conserve une intensité identique dans les cas de fixation du formol. Bien que nous ignorions la nature du composé conservé par le mélange de Carnoy et éliminé par méthylation, il n'en reste pas moins vrai que seul le soufre engagé dans les protéines est capable de résister à la méthylation des tubes glandulaires. Par suite de la nature carboxylée des polysaccharides « masqués » de cette sécrétion, il est improbable que ces composés puissent intervenir dans la fixation du radiosulfate. Dans la seconde catégorie de tubes, il existe à la fois des filaments métachromatiques donnant les réactions des mucopolysaccharides acides, et des grains riches en protides, notamment en protides sulfhydrilés. Les parties des tubes dans lesquelles les grains sont nombreux ont une radioactivité plus forte que celle des régions où les filaments prédominent. Comme dans les tubes précédents, la radioactivité persiste après méthylation. Ces faits prouvent que le soufre a été incorporé dans les protéines des grains de sécrétion. Le test de la méthylation réversible, à 37°C, confirme d'ailleurs l'absence de groupements $SO_4$ dans les filaments, dont la métachromasie doit être due à des carboxyles.

Une mention particulière doit être faite à propos de l'amas *bactérien* de l'iléon, car ses caractères sont à la fois ceux des polysaccharides acides et des protéines sulfhydrilées. La méthionine-$^{35}$S ne s'y fixe que très peu. Après méthylation de coupes provenant d'animaux injectés au radiosulfate, la radioactivité persiste, mais atténuée. Il est possible que cette perte de radioactivité résulte de l'élimination d'ions $SO_4$ contenus dans les coques bactériennes, par ailleurs intensément colorables par le bleu Alcian.

*En conclusion*, les faits rapportés démontrent, par deux types de méthodes, la conversion du soufre minéral en soufre organique chez un Insecte dépourvu de symbiotes intracellulaires. L'examen histoautoradiographique indique que la radioactivité obtenue après injection (ou ingestion, car les résultats sont identiques) de radiosulfate est largement répandue dans tous les organes riches en protéines sulfhydrilées, mais que, par contre, une très faible partie de l'émission radioactive a pour origine les sulfopolysaccharides. Les mucopolysaccharides, assez mal

représentés chez les Insectes, sont le plus souvent carboxylés, et dans ces conditions, la méthode utilisant l'incorporation du radiosulfate de sodium, à des fins histochimiques, n'a plus la spécificité qui lui a été reconnue chez les Vertébrés, où le postulat de non-réduction du $SO_4$ n'a que rarement été infirmé. Du point de vue de la nutrition des Insectes, ces faits indiquent que les acides aminés soufrés ne représentent pas des composés indispensables aux Grillons. Des recherches en cours permettront d'analyser la part éventuelle des bactéries de l'iléon dans l'utilisation des sulfates.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) L. J. MACHALIN, C. A. DENTON, P. B. PEARSON, H. R. BIRD, *Fed. Proc.*, 11, 1952, p. 448-449.

(2) L. J. MACHALIN, C. A. DENTON, P. B. PEARSON et H. R. BIRD, *J. Biol. Chem.*, 205, 1953, p. 213-219.

(3) F. CHAPEVILLE, P. FROMAGEOT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, nos 9-10, 1956, p. 1153-1158.

(4) J. BESCOL-LIVERSAC, *Ann. Hist.*, 3, no 4, 1958, p. 309-365.

(5) J. HILCHEY, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 17, 1953, p. 203-219.

(6) T. H. HAINES, S. M. HENRY, R. J. BLOCK, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 20, 1960, p. 363-365.

(7) S. M. HENRY et R. J. BLOCK, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 20, 1960, p. 317-329.

(8) S. FUZEAU-BRAESCH, *Radiation and radioisotopes applied to Insects of agricultural importance*, Intern. Atomic Energy Agency, Vienne, 1963, p. 289-297.

(9) R. MARTOJA, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2759.

(10) J. D. HILCHEY, R. J. BLOCK, L. P. MILLER et R. M. WEED, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 18, 1955, p. 109-123.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.,*
*Faculté des Sciences,* 12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PROTISTOLOGIE. — *Étude en microscopie électronique des microstructures superficielles de Protistes fossiles ou vivants.* Note (*) de M. **Roger Cambar**, Mlle **Monique Le Blanc**, MM. **Michel Mercier** et **Raymond Thomas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Divers organismes (Protistes, en particulier) possèdent un test ou des parties plus ou moins rigides, minéralisées ou sclérifiées. La connaissance précise des microstructures superficielles de tels organismes, qu'ils soient fossiles ou vivants, présente un intérêt à maints égards, tant pour le morphologiste, que pour le biologiste ou le paléontologiste. Les moyens ordinaires d'observation sont peu efficaces et limités à des cas particuliers. L'utilisation des forts grossissements du microscope photonique est le plus souvent sans intérêt à cause de la superposition, pendant l'observation, des structures superficielles étudiées et des structures sous-jacentes ou profondes dont les images sont floues. En outre, la petitesse de ces structures constitue un obstacle infranchissable à leur examen puisque leur taille est inférieure à la plus petite longueur d'onde de la lumière visible.

A l'exception de quelques cas heureux et rares d'objets de très faible épaisseur et de relative transparence aux électrons, les microstructures minéralisées ou sclérifiées examinées au microscope électronique par transmission sont opaques et ne donnent que des images en « ombres chinoises », dont le seul intérêt est de tracer la silhouette de l'objet, d'en connaître parfois certains détails marginaux ou d'en déceler d'éventuelles perforations. En outre, bien que les divers plans de l'objet soient projetés sur l'écran avec netteté, la surface à examiner et son relief restent indistincts. Après plus de deux ans de recherches, grâce à un artifice, nous avons pu pallier les difficultés évoquées et obtenir des résultats satisfaisants et substantiels.

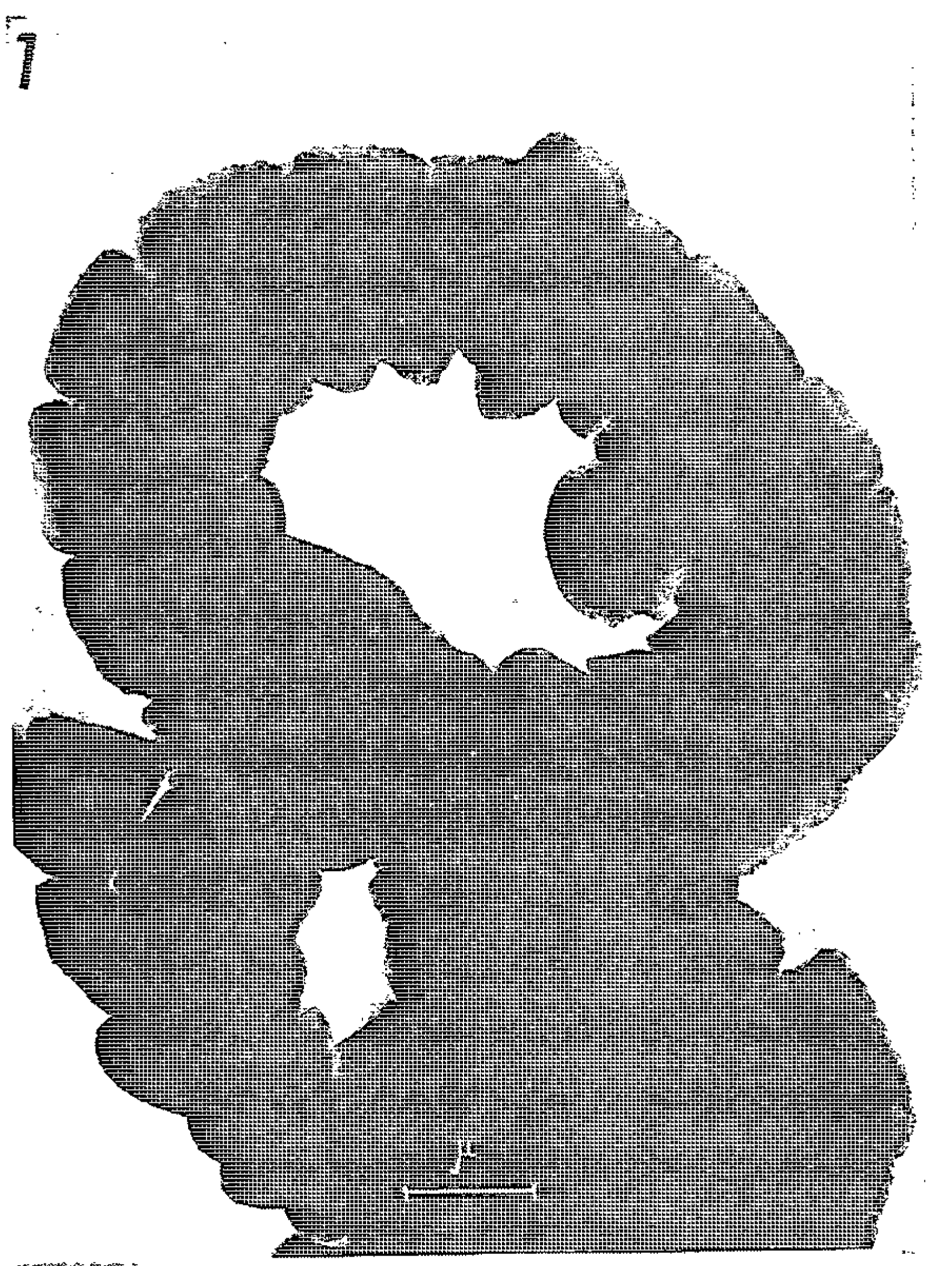
Avec un nombre restreint de manipulations, la méthode préconisée consiste à substituer à l'objet son moulage externe idéalement mince, indéformable, sous forme d'une pellicule cohérente, et transprente, elle, aux électrons (1). En somme, on observe le seul relief, le fantôme du spécimen à examiner et qu'on a fait disparaître. L'impression de relief et l'étude précise de celui-ci sont obtenues par vaporisation de métaux lourds, sous incidence variable.

La technique peut être aisément résumée. Sur un frottis d'objets entiers ou dissociées par traitement aux ultrasons, on effectue deux vaporisations

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 et 2. — *Discolithus* sp. (Coccolithophoridæ, forme fossile, Campanien). Image par transmission (*fig.* 1). Réplique de carbone, préombrage à l'or (*fig.* 2).

Fig. 3. — Forme de coccolithe fossile (diagnose exacte à préciser). Réplique, préombrage platine-iridium.


1
μ


2
μ

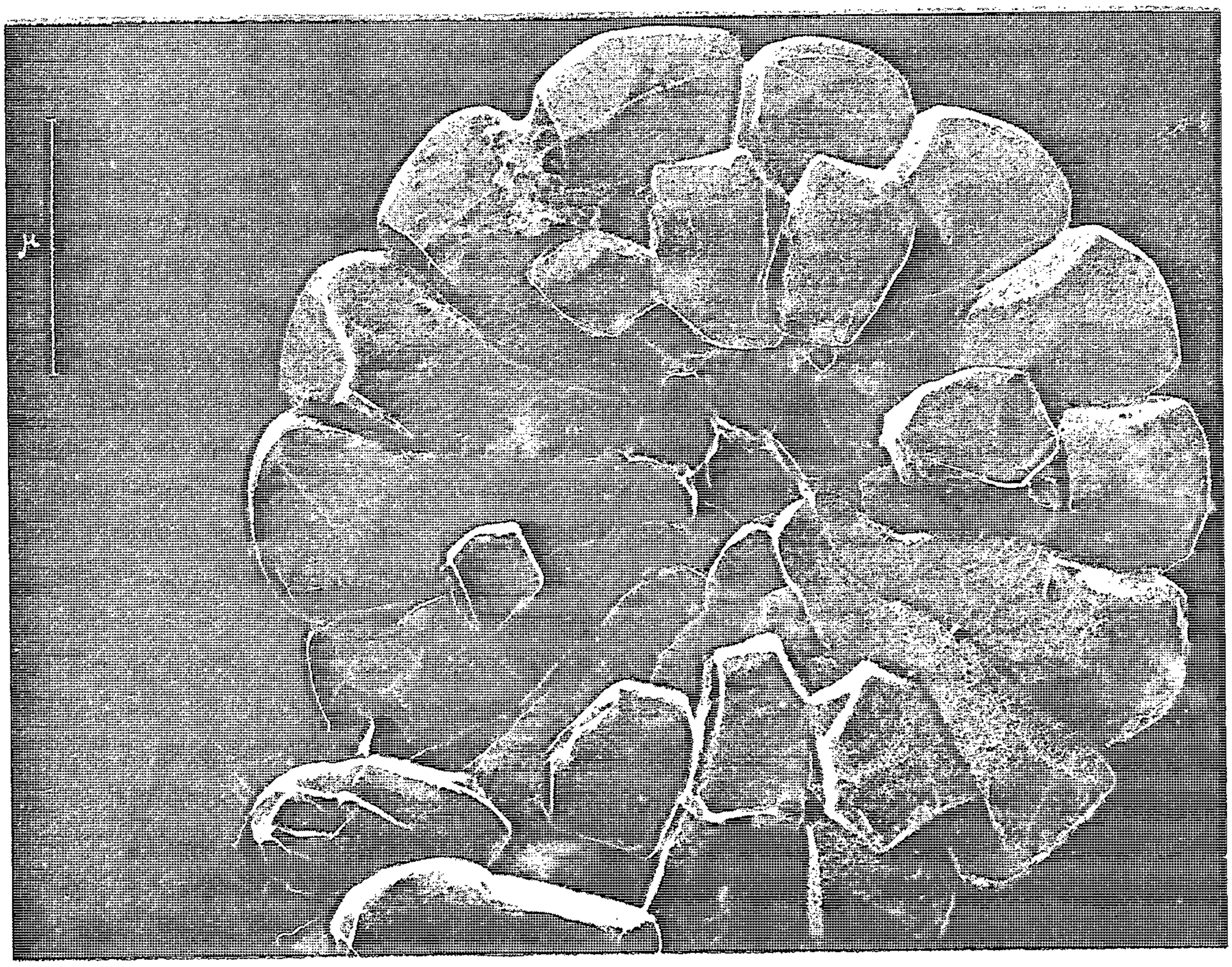

μ

Planche II

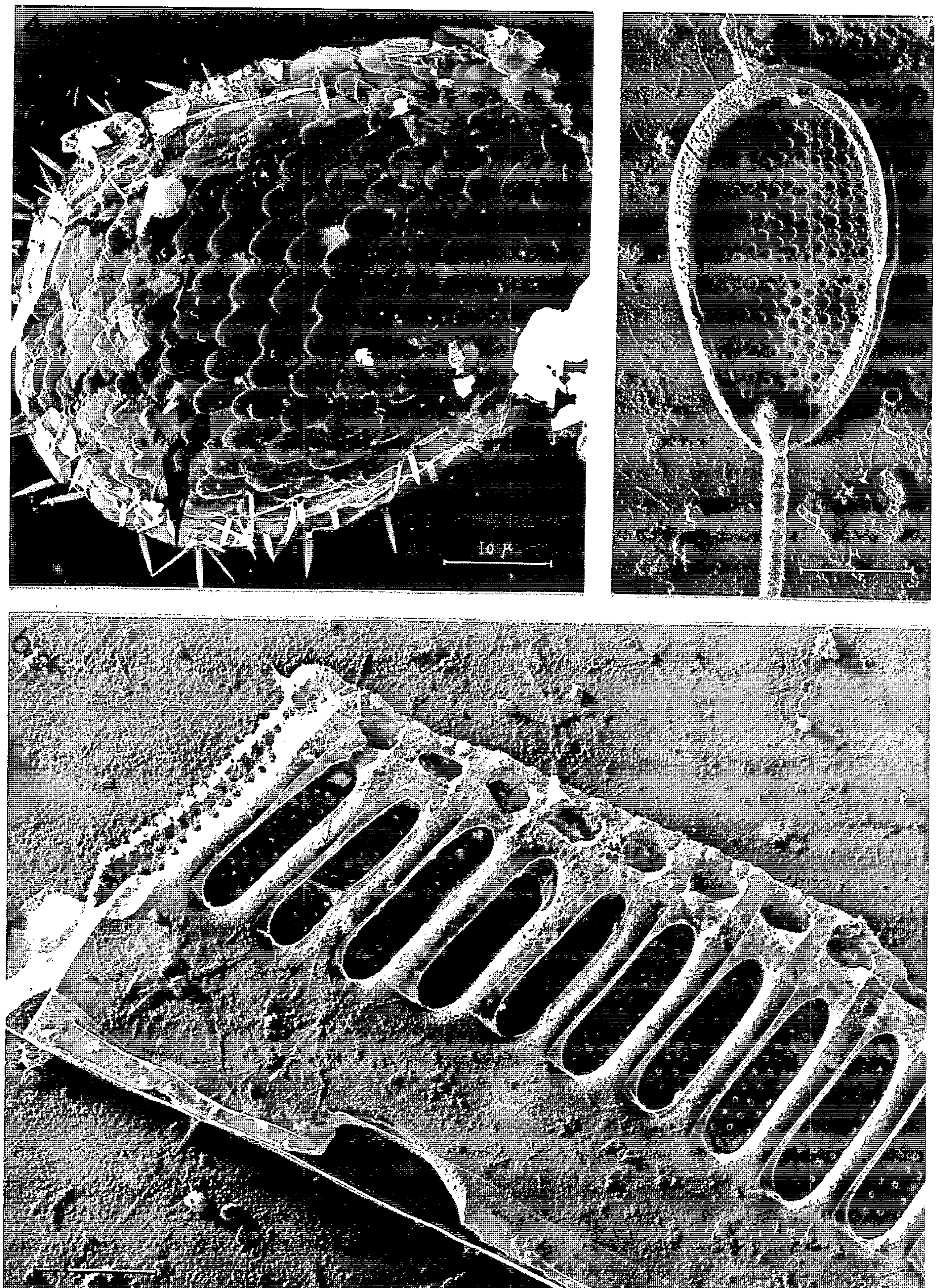


Fig. 4. — *Euglypha strigosa* (Rhizopode testacé), thèque entière. Réplique, préombrage or-platine.

Fig. 5. — *Synura* sp. (Chrysomonadines). Écaille siliceuse. Réplique, préombrage à l'or.

Fig. 6. — Exemple d'un fragment de frustule (Diatomée pennatée). Mise en évidence des canaux internes, des cribes et pores par lesquels s'établissent des communications avec l'intérieur et l'extérieur.

sous vide, l'une des métaux lourds, de préombrage (incidence variable), l'autre de carbone, afin d'obtenir une pellicule d'épaisseur de 300 Å environ [(2), (3), (4)]. Après décollement du film, on détache ou dissout l'objet par traitement approprié à sa nature chimique. Le film réplique lavé et desséché est ensuite examiné.

La simplicité de la technique est l'un de ses traits originaux. Néanmoins, dans la pratique, cette simplicité n'est qu'apparente et ne doit pas faire minimiser la délicatesse des manipulations.

La technique doit être modifiée dans le détail suivant la taille, l'épaisseur, l'ampleur du relief, la fragilité, la nature chimique de l'objet examiné. Si l'on désire conserver l'objet, à titre exceptionnel, une double empreinte devient nécessaire, ainsi qu'il est déjà connu (Bradley).

La méthode que nous utilisons a permis de mettre en évidence et d'étudier dans le détail avec une grande netteté et une incontestable fidélité des microstructures superficielles de nature organique, calcaire ou siliceuse, propres à des organismes vivants ou fossiles, animaux ou végétaux. Citons, à titre d'exemples : des éléments divers du plancton, des Foraminifères, des Coccolithes, des Protistes à test siliceux (Diatomées, Radiolaires, Thécamoebiens, etc.), Protistes à test organique (5), des structures calcaires diverses (coquilles de Mollusques, etc.), des spores et pollens, etc.

Ainsi, grâce à une méthode simple et directe, des ultrastructures superficielles appartenant à des organismes entiers ou fragmentés, peuvent être atteintes par la microscopie électronique et fournir des images à la fois détaillées et très fidèles. De telles informations peuvent être la source de connaissances et d'interprétations nouvelles, dont l'acquisition s'est déjà révélé fructueuse, et dont l'exploitation paraît prometteuse dans des domaines variés de certaines disciplines scientifiques, comme le montreront de prochains résultats de travaux en cours.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) G. Deflandre, L. Durrieu, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2948.
(2) D. E. Bradley, *Br. J. Appl. Physics*, 5, 1954, p. 65.
(3) D. E. Bradley, *Proc. Stockholm Conf.*, septembre 1956, p. 268.
(4) C. E. Hall, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 42, 1956, p. 801.
(5) R. Cambar, R. Thomas, M. Le Blanc, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1364.

(*Centre de Microscopie électronique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CYTOLOGIE. — *Ultrastructure des cellules de Hofbauer dans le placenta humain.* Note (*) de M. **Maurice Panigel** et Mme **Jeanine Nguyen H. Anh**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'observation au microscope électronique des cellules de Hofbauer confirme les données de la cytologie classique concernant leur fonction histiocytaire. Ces éléments sont des constituants normaux du stroma villositaire et persistent tout au long de la gestation.

La description des cellules de Hofbauer qui caractérisent le stroma villositaire humain, présente un intérêt nouveau par suite de l'application récente à leur étude des techniques de microscopie électronique [entre autres (1), (2), (3), (4) et (5)]. L'observation de l'ultrastructure de ces cellules permet à tous les stades de la grossesse, de bien les individualiser sans faire appel, comme en microscopie optique, à des colorations vitales préalables (6), à la fluorescence (7) ou à la cytochimie (8). Hofbauer (9) souligne l'importance de la vacuolisation caractéristique du cytoplasme de ces cellules arrondies ou ovalaires dont le diamètre peut atteindre une vingtaine de microns.

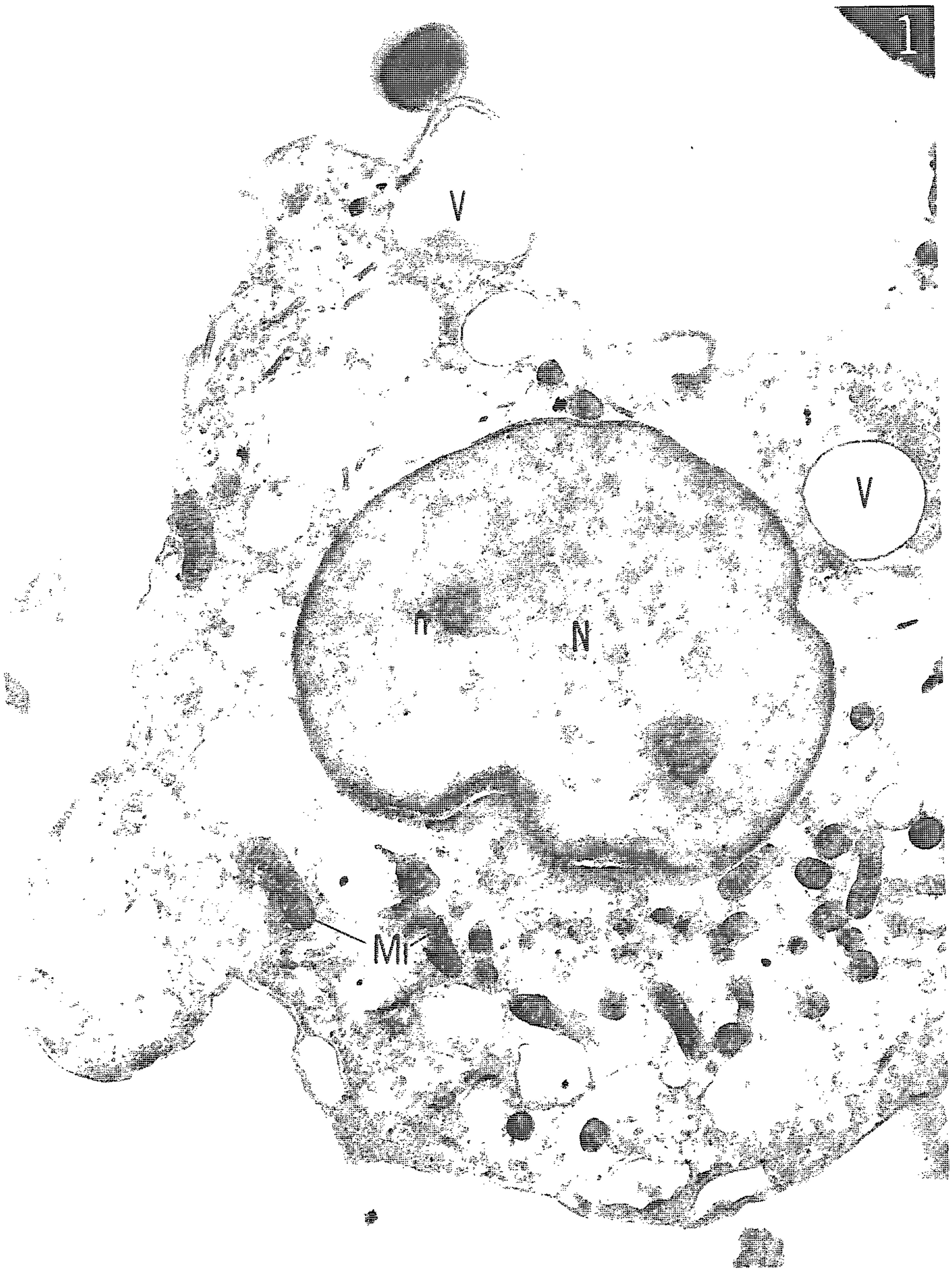
Nous avons suivi l'évolution de l'ultrastructure des cellules de Hofbauer dans des placentas normaux à différents stades (2 mois, 3 mois, 5 mois, 7 mois et demi et à terme). Nous confirmons que si elles sont particulièrement nombreuses jusqu'à trois mois, on peut les observer jusqu'à la fin de la grossesse. Au moment du terme, ces cellules moins fréquentes, persistent toujours et conservent leur ultrastructure caractéristique.

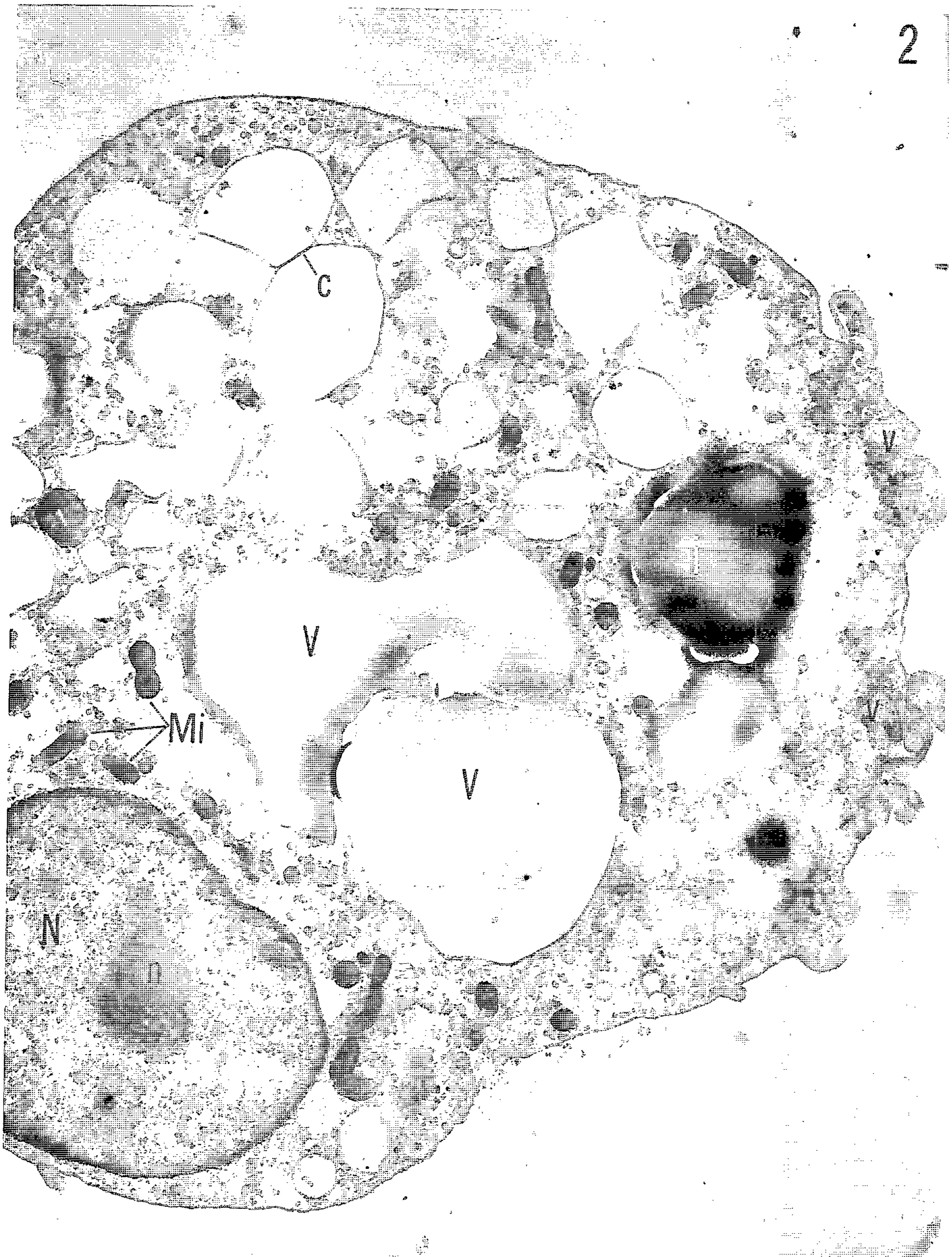
Les limites cellulaires sont particulièrement bien définies sur les micrographies obtenues après inclusion à l'Epikote 812. Le contour des cellules dans les régions correspondant au « voile hyaloplasmique » est très irrégulier. La membrane plasmique est soulevée par les nombreux espaces vacuolaires périphériques (*fig.* 1). La cellule a d'ailleurs la totalité de son cytoplasme creusée de larges vacuoles (V) dont certaines renferment encore de grandes inclusions osmiophiles (I) (*fig.* 2), mais dont la plupart apparaissent claires, limitées par une membrane (m) analogue à la membrane cytoplasmique périphérique. Les espaces vacuolaires contigus sont séparés par de fines cloisons (c) dont la disparition mènera à la formation de vacuoles plus grandes. Toutefois, nous n'avons pas observé

Explication des Figures.

Fig. 1. — Cellule de Hofbauer dans un placenta humain de trois mois. (G × 10 750.)

Fig. 2. — Autre cellule de Hofbauer au même stade. (G × 7 675.)


1
V
V
n
N
Mi


2
C
V
V
Mi
V
N
n
v
v


3
G
n
N
ER
V

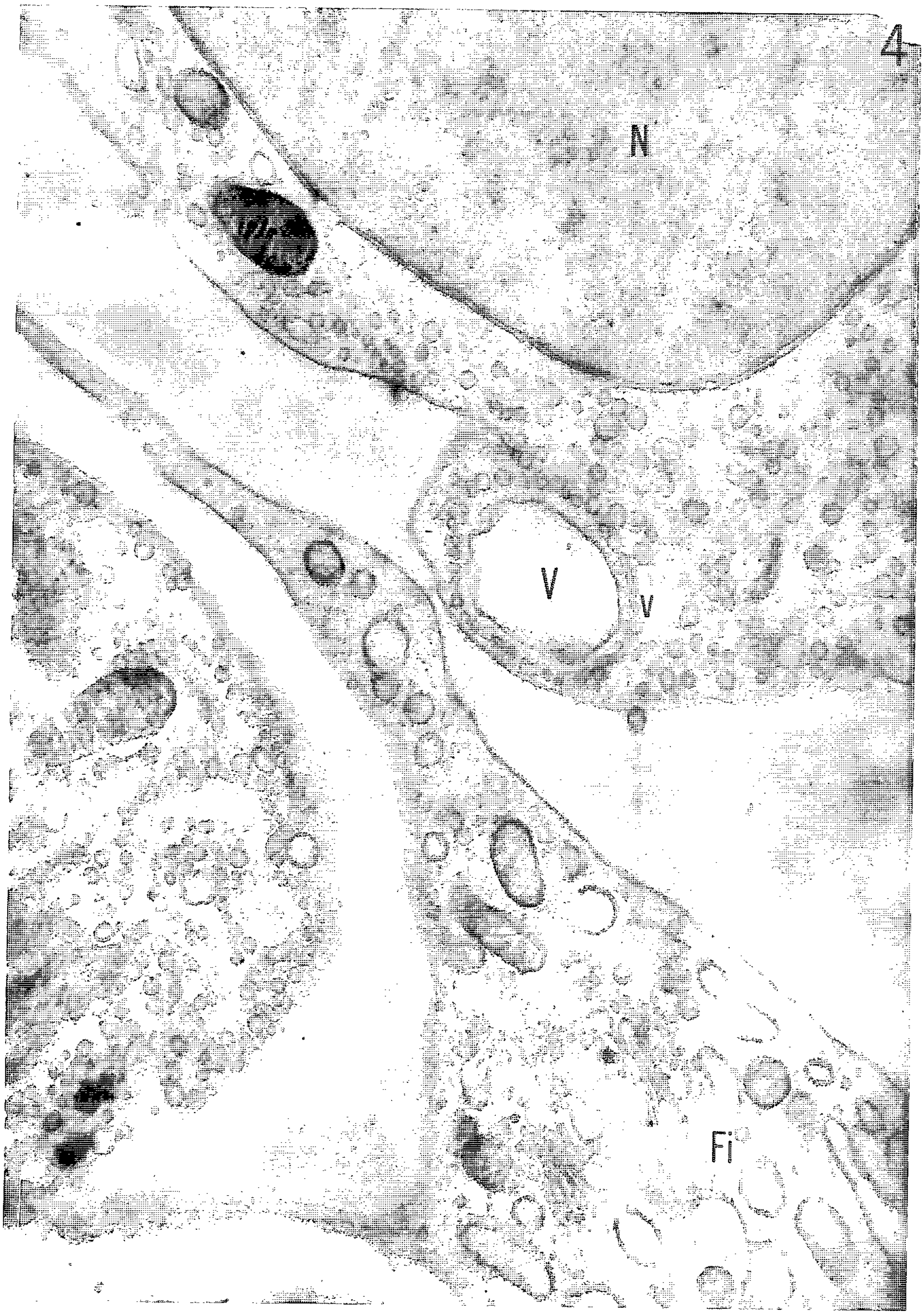

4
N
V
V
Fi

Fig. 3. — Cellule de Hofbauer dans une villosité à terme. (G × 21 250.)

Fig. 4. — Rapports entre deux cellules de Hofbauer et un fibroblaste au moment du terme. (G × 24 250.)

leur confluence en de larges espaces périnucléaires. Tout le cytoplasme est également piqueté de petites vésicules qui peuvent se disposer en cercle (v), entourant la limite des espaces vacuolaires (*fig.* 4) ou border la face interne de la membrane cytoplasmique. Les cellules de Hofbauer possèdent de grands chondriosomes (Mi) répartis dans tout le cytoplasme. On peut également individualiser de rares lamelles ergastoplasmiques (ER) bordées de grains de Palade. Dans le voisinage du noyau, on observe des dictyosomes (G) formés par l'empilement caractéristique de saccules (*fig.* 3). Le noyau (N) est limité par une double membrane bien nette où l'on peut noter parfois la présence d'amincissements. A l'intérieur du noyau, à part une ou plusieurs masses nucléolaires (n), on n'observe pas d'organites structurés.

Les cellules de Hofbauer se trouvent réparties dans tout le stroma villositaire. Elles ne s'attachent pas aux faisceaux de fibres collagènes du stroma et restent libres dans les mailles du réseau fibrillaire entre les prolongements des fibroblastes (Fi) dont elles se distinguent très nettement par leur forme et surtout par leur vacuolisation cytoplasmique. Nous n'avons pas observé de formes de transition entre les fibroblastes banaux et les cellules de Hofbauer, mais ceci n'exclut en rien la possibilité d'une origine mésenchymateuse de ces cellules. Il est également très facile de distinguer des cellules de Hofbauer, les péricytes non seulement par la position juxta-endothéliale de ces derniers, mais également par leur réticulum endoplasmique caractéristique. Aucune confusion n'est possible en microscopie électronique entre les cellules de Hofbauer et les éléments cytotrophoblastiques de la couche de Langhans dont l'ultrastructure diffère considérablement.

*Conclusion.* — L'ultrastructure des cellules de Hofbauer qui appartiennent à la lignée histiocytaire, confirme leur fonction phagocytaire. L'étude des inclusions cytoplasmiques diverses n'élimine pas cependant la possibilité d'autres fonctions physiologiques. Il ne semble pas que les cellules de Hofbauer, constituants normaux du stroma villositaire, résultent d'une dégénérescence de ce stroma. Il importe toutefois de préciser leur évolution ultrastructurale, non seulement dans les vésicules molaires où ces cellules ont été localisées dès le début, mais également au cours des maladies (en particulier celles d'origine virale) pouvant affecter le placenta humain.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) G. B. Wislocki et E. W. Dempsey, *Anat. Rec.*, 123, 1955, p. 133.

(2) W. Bargmann et A. Knoop, *Z. Zellforsch. mikr. Anat.*, 50, 1959, p. 472-493.

(3) T. Wakitani, *Mic. Med. J.*, 12, 1962, p. 43-55.

(4) J. A. G. Rhodin et J. Terzakis, *J. Ultrastruct. Res.*, 6, 1962, p. 88-106.
(5) U. M. Lister, *J. Obstet. Gynaec. Brit. Cwlth.*, 70, 1963, p. 766-776.
(6) W. H. Lewis, *Johns Hopk. Hosp. Bull.*, 35, 1924, p. 183.
(7) U. Bleyl, *Arch. Gynäk.*, 197, 1962, p. 364-386.
(8) K. Thomsen et L. Netz, *Arch. Gynäk.*, 185, 1955, p. 794-806.
(9) J. Hofbauer, *Amer. J. Obstet. Gynec.*, 10, 1925, p. 1.

(*Laboratoire de Microscopie électronique C. N. R. S., 105, boulevard Raspail* et *Unité de Physiologie Placentaire I. N. H., Maternité de l'Hôpital Saint-Antoine, Paris.*)

HISTOLOGIE. — *Particularités histologiques de la glande surrénale chez* Sphenodon punctatus *Gray* (*Reptile Rhynchocéphale*). Note (*) de MM. **Manfred Gabe** et **Hubert Saint-Girons**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les caractères cytologiques et histochimiques des cellules interrénales et des deux catégories de cellules adrénales de *Sphenodon punctatus* sont comparables à ceux des mêmes éléments chez les autres Sauropsidés, mais la topographie des deux tissus correspond à un type particulier, plus proche cependant de celui des Squamata que de ceux des autres Reptiles.

L'anatomie microscopique de la glande surrénale de *Sphenodon punctatus* est connue grâce aux recherches classiques [*voir* (1) pour la bibliographie], mais les publications qui nous ont été accessibles ne comportent aucune indication concernant l'histologie de cet organe. Il nous paraît donc opportun de rapporter les constatations faites lors de l'examen histologique de la glande surrénale chez un mâle et une femelle adultes de cette espèce.

Incluse, comme chez les Squamata, dans le mésorchium chez le mâle, dans le mésovarium chez la femelle, la surrénale de *Sphenodon* est de forme générale oblongue, accolée au testicule et à l'épididyme chez le mâle, à l'ovaire chez la femelle; son pôle caudal arrive à proximité immédiate de la partie craniale du rein; le diamètre transversal de l'organe est assez réduit.

L'examen des coupes montre, comme chez tous les autres Sauropsidés, l'interpénétration de tissu interrénal et de tissu adrénal.

Le tissu interrénal, équivalent du cortex surrénal des Mammifères, est composé de cellules hautes de 20 μ environ, disposées en cordons entre lesquels courent des vaisseaux. Chaque cordon comporte, comme le montrent les coupes transversales, deux files de cellules qui s'affrontent par l'un de leurs pôles, l'autre pôle de chaque cellule arrivant au contact d'un capillaire.

Les caractères morphologiques généraux correspondent à ceux qui sont connus chez les autres Vertébrés. Les noyaux des cellules interrénales sont ronds ou ovoïdes, le plus souvent situés au tiers basal des cellules; les contours nucléaires peuvent être irréguliers, la densité de la chromatine étant variable de cordon cellulaire à cordon cellulaire au sein d'une même glande. Les nucléoles sont assez petits, ronds et homogènes. Le caractère morphologique majeur des cytoplasmes des cellules interrénales chez les deux individus examinés est l'abondance des lipides figurés. La plupart des cellules interrénales ont, en effet, l'aspect spongiocytaire typique, les cellules aux cytoplasmes plus denses, pauvres en lipides étant rares. Dans les travées cytoplasmiques faiblement acidophiles qui délimitent

les inclusions lipidiques se trouvent des mitochondries et des chondriocontes courts, non orientés.

Les lipides figurés qui apparaissent en négatif sur les coupes à la paraffine sont fortement soudanophiles. La majeure partie d'entre eux se colorent en bleu par la méthode de Lorrain Smith, sont biréfringents et donnent fortement la réaction de Schultz pour la mise en évidence des stérols. Par ailleurs, les techniques histochimiques montrent la présence, dans la plupart des cellules interrénales, d'une petite quantité de glycogène; ce polysaccharide existe en quantités à peu près équivalentes chez les deux individus examinés. Les dérivés d'oxydation des lipides du type des lipofuscines sont, au contraire, rares chez les deux individus. Il y a lieu d'ajouter à ceci que la recherche des activités glycérophosphatasiques et naphtylphosphatasiques alcalines ainsi que celle des activités naphtyl-estérasiques donnent des résultats fortement positifs dans les cellules interrénales de *Sphenodon*, la recherche des activités phosphatasiques acides demeurant entièrement négative.

Le tissu adrénal est composé, comme chez les autres Sauropsidés, de deux catégories cellulaires. En effet, les techniques histologiques dites générales permettent de distinguer deux types cellulaires qui correspondent aux cellules rhagiochromes et hyalochromes de la médullo-surrénale des Mammifères.

Les cellules rhagiochromes sont soit ovoïdes, soit polyédriques par pression réciproque; elles mesurent en moyenne 12 μ de grand diamètre et sont pourvues de noyaux centraux, régulièrement arrondis, à chromatine dense. Les nucléoles sont nets, homogènes, fortement basophiles. Les cytoplasmes contiennent un grand nombre de granulations assez volumineuses, conservées par les fixateurs usuels, mais moins acidophiles que chez les autres Reptiles. Les chondriomes des cellules rhagiochromes sont représentés surtout par des mitochondries et il n'existe pas d'orientation nette de ces éléments au sein des cellules. Du point de vue histochimique, il y a lieu de signaler l'abondance du glycogène, l'absence de lipides figurés et de lipofuscines. Les granulations des cellules rhagiochromes donnent fortement la réaction phéochrome classique; elles sont mises en évidence de façon élective par la méthode de Hillarp et Hökfelt à l'iodate de potassium ainsi que par celle d'Eränkö, consistant à pratiquer l'azoréaction sur coupes à la congélation provenant de matériel formolé. Dépourvues d'activités phosphatasiques alcalines et aliestérasiques histochimiquement décelables, les cellules rhagiochromes de *Sphenodon* donnent fortement les réactions des phosphatases acides.

Les cellules hyalochromes, légèrement plus volumineuses que les précédentes (16 μ de grand diamètre en moyenne) ont les mêmes caractères nucléaires qu'elles, mais les grains de sécrétion contenus au sein des cytoplasmes sont nettement plus petits, d'où l'aspect homogène que présentent ces éléments à un faible grossissement. Les caractères histo-enzymologiques

sont les mêmes que ceux des cellules rhagiochromes et l'on y rencontre également du glycogène. Contrairement aux cellules rhagiochromes, les cellules hyalochromes contiennent une petite quantité de lipides figurés. Leur produit de sécrétion donne la réaction phéochrome, mais la méthode de Hillarp et Hökfelt ainsi que celle d'Eränkö font apparaître ces éléments « en négatif ».

Les granulations spécifiques des deux types de cellules adrénales donnent fortement la réaction à l'acide periodique-Schiff et celle au ferricyanure ferrique lorsque ces méthodes sont appliquées à des coupes provenant de matériel fixé par un liquide à base de bichromate de potassium. Les deux catégories de granulations sont donc pourvues de tous les caractères histochimiques signalés à propos des cellules à noradrénaline et à adrénaline des autres Vertébrés.

C'est la répartition des trois catégories cellulaires qui représente la particularité histologique majeure de la glande surrénale de *Sphenodon punctatus*. En effet, la disposition des cordons interrénaux se rapproche de très près de celle qui est connue chez les Squamata, mais aucun des caractères cytologiques et histochimiques n'indique, chez les deux individus examinés, une zonation du tissu interrénal. Quant au tissu adrénal, sa disposition diffère de tous les types anatomiques connus chez les Sauropsidés. Une couche compacte de cellules adrénales, composée de cellules à noradréaline et à adrénaline, les premières étant majoritaires, entoure en croissant la moitié dorsale de la masse des cordons interrénaux; des îlots isolés, comportant également les deux catégories cellulaires, existent du côté ventral. On trouve par ailleurs, en plein parenchyme interrénal, au contact immédiat des vaisseaux, des îlots plus ou moins volumineux comportant soit des cellules à noradrénaline, soit des cellules à adrénaline, soit enfin un mélange des deux catégories de cellules adrénales.

Les caractères cytologiques et histochimiques des trois types cellulaires de la glande surrénale de *Sphenodon* correspondent donc à ceux qui ont été décrits chez les autres Reptiles [(2) à (10)], mais la topographie du tissu adrénal est très particulière. En effet, la glande surrénale des Squamata est caractérisée [(5), (6), (10)] par l'existence d'une couche dorsale composée exclusivement de cellules à noradrénaline qui envoie des expansions au sein du tissu interrénal, les îlots se trouvant en plein parenchyme étant composés exclusivement de cellules à adrénaline. Chez les Chéloniens, on rencontre (7) des îlots adrénaux répartis sans ordre dans le parenchyme interrénal et comportant soit des cellules à noradrénaline, soit des cellules à adrénaline, soit enfin un mélange des deux types cellulaires. Des cordons adrénaux, contenant les deux types de cellules adrénales, disposés entre les cordons interrénaux et affleurant à la surface de la glande surrénale existent chez les Crocodiliens (8) et chez les Oiseaux (10). C'est donc du type morphologique réalisé chez les

Squamata que se rapproche le plus la topographie de la glande surrénale de *Sphenodon*, ce qui est en accord avec la place actuellement assignée à cet animal dans la classification des Vertébrés. Il y a lieu de préciser également que la forme générale très allongée de la glande surrénale de *Sphenodon* rappelle la morphologie externe de cet organe chez les Ophidiens, alors que la glande surrénale des Sauriens et celle des Amphisbaeniens sont beaucoup plus massives et moins étendues dans le sens cranio-caudal.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) O. WETTSTEIN, *Kükenthals Hdbch. Zool.*, 7, nº 1, 1931-1937, p. (2) 1-(2) 235.
(2) L. ARVY, *Histo-enzymologie des glandes endocrines*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
(3) L. ARVY et M. BONICHON, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 759.
(4) R. BACHMANN, *Möllendorffs Hdbch. mikr. Anat.*, 6, nº 5, 1954, p. 1-965.
(5) J. CHESTER-JONES, *The adrenal cortex*, Cambridge University Press, 1957.
(6) M. GABE et M. MARTOJA, *Arch. Anat. micr.*, 50, 1961, p. 1-34.
(7) M. GABE et M. MARTOJA, *Arch. Anat. micr.*, 51, 1962, p. 107-128.
(8) M. GABE et P. RANCUREL, *Arch. Anat. micr.* (sous presse).
(9) W. A. HEBARD et A. CHARIPPER, *Zoologica*, New York, 40, 1955, p. 101-123.
(10) A. WRIGHT et I. CHESTER-JONES, *Nature* (London), 175, 1955, p. 1001-1002.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
*105, boulevard Raspail, Paris, 6e*
et *Laboratoire d'Écologie du Muséum National*
*d'Histoire naturelle*
*4, avenue du Petit-Château, Brunoy, Seine-et-Oise.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *La présence de lipides biréfringents dans les corps jaunes post-ovulatoires de la Salamandre tachetée.* Note (*) de M. **Jean Joly**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez *Salamandra salamandra*, Amphibien Urodèle ovovivipare, les corps jaunes post-ovulatoires contiennent des lipides soudanophiles biréfringents. La réaction de Schultze est positive au niveau des cellules lutéiniques. La présence de stéroïdes dans ces cellules est vraisemblable. Leur rôle endocrinien est encore incertain.

Depuis longtemps, on a décrit et figuré les corps jaunes de post-ovulation chez des Amphibiens [travaux de Giacomini (1) sur plusieurs espèces, de Hett (2) sur *Triton vulgaris*]. Plus récemment, Lamotte et Rey (3) ont étudié ces structures dans l'ovaire d'un Anoure vivipare : *Nectophrynoides occidentalis*. Le même animal ainsi que *Salamandra atra* font l'objet de mesures planimétriques du corps jaune en rapport avec les stades de la gestation [(4), (5)]. De l'ensemble de ces travaux, trois faits se dégagent : les corps jaunes vrais sont beaucoup plus labiles dans les espèces ovipares que dans les vivipares; dans ces dernières, on note presque toujours une concordance assez étroite entre la durée de la gestation et le maintien des corps jaunes; on ne possède cependant pas la preuve du rôle endocrinien de ces organes chez les Amphibiens.

*Salamandra salamandra*, Urodèle ovovivipare constitue un matériel de choix pour l'étude des corps jaunes. Des publications antérieures ont décrit les cycles génitaux chez la femelle de cet animal dans la Sarthe (6) et dans les Hautes-Pyrénées à 1000 m d'altitude (7). Nous avons étudié la structure du corps jaune au cours de son évolution par les techniques histologiques classiques. Les lipides figurés ont été recherchés sur des coupes effectuées au microtome à congélation.

L'ovulation a lieu au début de juin à Cauterets (Hautes-Pyrénées) et environ un mois plus tard dans la Sarthe. Quelques heures à quelques jours après, le follicule vide se présente comme un large sac aplati. Il ne diffère pas sensiblement de ceux qui ont été décrits chez d'autres Amphibiens, sauf peut-être par sa taille, due au diamètre des ovocytes mûrs, 5 mm environ. La thèque, épaissie grâce à la rétraction du follicule et dédoublée en deux couches distinctes, est bordée intérieurement par les cellules de l'épithélium folliculaire (ou granulosa) réparties sur un à trois rangs. Certaines d'entre elles oblitèrent la brèche ouverte par l'ovulation. A la suite de cette occlusion, le follicule se remplit d'un liquide clair et affecte une forme plus ou moins sphérique. Son diamètre est alors de 1500 μ. Au cours des mois qui suivent, le corps jaune diminue progressivement de volume par évacuation du liquide qu'il contient. Ses parois se resserrent petit à petit et, quatre mois après l'ovulation, son diamètre moyen n'est plus que de 600 μ environ. Ses cellules conservent alors leur aspect antérieur

ou se disposent sur cinq à huit rangs et envahissent presque toute la cavité. Des mitoses n'ont pas été observées. A ce stade comme aux précédents, la partie externe de la thèque est seule vascularisée. Au cours de cette évolution et pendant les mois suivants, les cellules qui tapissent la paroi du corps jaune tombent progressivement dans le liquide central; leurs noyaux deviennent pycnotiques, et certains se résolvent en minuscules fragments. Peu après, le corps jaune se transforme en un petit nodule qui disparaît bientôt. La gestation dure cinq à dix mois dans la Sarthe et près d'un an à Cauterets.

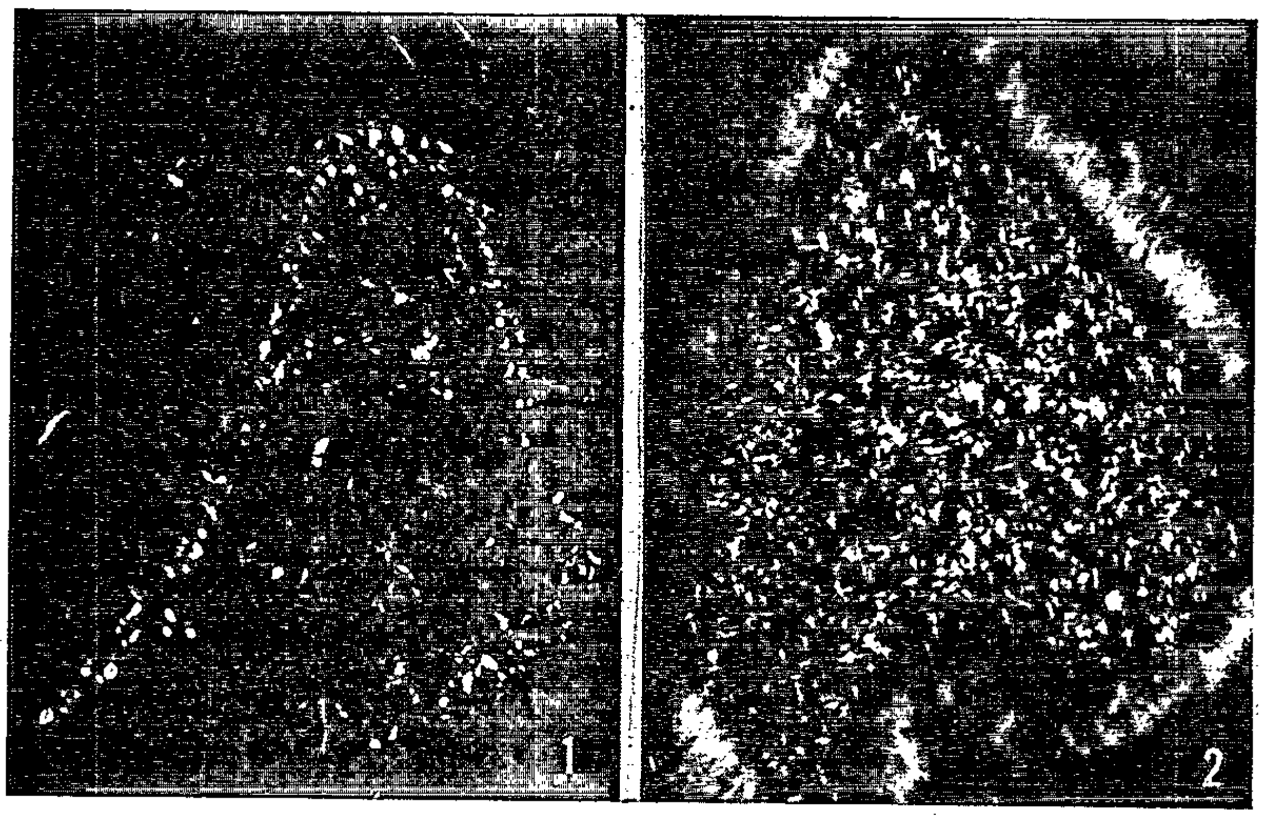


Fig. 1 et 2. — Corps jaunes de Salamandres, photomicrographies en lumière polarisée. Coupes non colorées, fixation au formol salé, congélation. (G × 100 diamètres.) Fig. 1 : Femelle venant d'ovuler. Fig. 2 : Quatre mois après l'ovulation.

Les coupes au microtome à congélation d'ovaires fixés par le formol neutre salé permettent la mise en évidence de lipides figurés. De l'ovulation à la parturition, les cellules des corps jaunes contiennent des lipides colorables par le noir Soudan et par le bleu B. Z. L. La réaction de Lorrain-Smith au bleu de Nil les montre colorés en bleu et en rouge. Au microscope polarisant, une forte biréfringence s'observe dans les cellules de l'épithélium folliculaire ainsi que dans le cytoplasme de certaines des cellules libres dans la cavité. Cette anisotropie est déjà nette quelques heures après l'ovulation et encore plus accentuée dans un corps jaune de trois mois. Ces lipides présentent le phénomène de la croix noire. Pratiquée à ces stades, la réaction de Schultze montre au niveau des cellules « lutéiniques » des gouttelettes d'un vert foncé, c'est-à-dire qu'elle traduit la présence en quantité notable de stérols. Plus tard, alors que les lipides soudanophiles totaux diminuent peu, la biréfringence tend à disparaître. Elle augmente à nouveau vers la fin de la gestation, mais son aspect est alors différent, les plages biréfringentes étant plus diffuses.

Des lipides, aux propriétés identiques, ont été mis en évidence récemment ([8]) dans les corps jaunes d'un Reptile : *Vipera aspis*. En outre, la sécrétion d'une substance proche de la progestérone et agissant sur l'oviducte, a été démontrée ([9]) dans l'ovaire d'un Amphibien anoure : *Bufo arenarum*.

La présence, dans les corps jaunes de la Salamandre tachetée, de lipides soudanophiles biréfringents et le résultat positif de la réaction de Schultze sont les indices d'une possible élaboration de stéroïdes. Toutefois, même si des analyses biochimiques confirmaient cette présence, il serait difficile d'assigner avec certitude un rôle endocrinien précis au corps jaune de cet Urodèle. Il importe, en effet, lorsqu'on étudie la « rétention » des larves par un Amphibien, de ne pas trop la rapprocher de la gestation d'un Mammifère ([7]). Ainsi la vitellogenèse est très réduite pendant la gestation chez les Salamandres de Cauterets tandis qu'en plaine, où le cycle est annuel, il n'en est rien. D'autre part, la castration des femelles pendant la seconde moitié de la gestation ne provoque pas une parturition prématurée et n'entraîne aucune mortalité des larves intra-utérines. Des hystérectomies, au début de la gestation, et des délutéinisations précoces devraient permettre de préciser le rôle éventuel des produits de sécrétion que nous venons de décrire.

Quoi qu'il en soit, force nous est de constater la précarité des données actuelles sur les processus hormonogènes de l'ovaire, dans l'espèce qui nous intéresse ainsi que chez la plupart des Amphibiens.

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) E. Giacomini, *Monit. Zool. Ital.*, 7, 1896, p. 214-230.
([2]) J. Hett, *Z. Ges. Anat.*, n° 1, 68, 1923, p. 243-271.
([3]) M. Lamotte et P. Rey, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 393.
([4]) V. Vilter et A. Lugand, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 294-297.
([5]) V. Vilter et A. Vilter, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 290.
([6]) J. Joly, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2594.
([7]) J. Joly, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3145.
([8]) M. Gabe et H. Saint-Girons, *Acta anat.*, 50, 1962, p. 22-51.
([9]) C. Galli-Mainini, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 131-133.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

EMBRYOLOGIE. — *Fixation de la polarité chez* Parascaris equorum. Note (*) de M. **Pierre Guerrier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une étude précédente ([3]) a décrit les aspects de la polarisation au cours du développement de l'œuf de *Parascaris equorum*. Au stade du croissant hyalin, la polarité n'est dessinée que par la position du second globule polaire : fixé à la membrane, celui-ci marque le pôle animal. La rotation de la protubérance polaire aboutit à une structure polarisée visible dans l'œuf tant au niveau de la surface que dans la répartition des inclusions (stade du méplat polaire, caractérisé par un aplatissement du pôle animal, *fig.* 1). La première division sépare un blastomère animal AB qui est à l'origine des cellules dorsales (division suivante perpendiculaire à l'axe polaire), d'un blastomère végétatif $P_1$ dont les descendants $P_2$ et $S_2$ constituent la famille ventrale (division suivante parallèle à l'axe polaire).

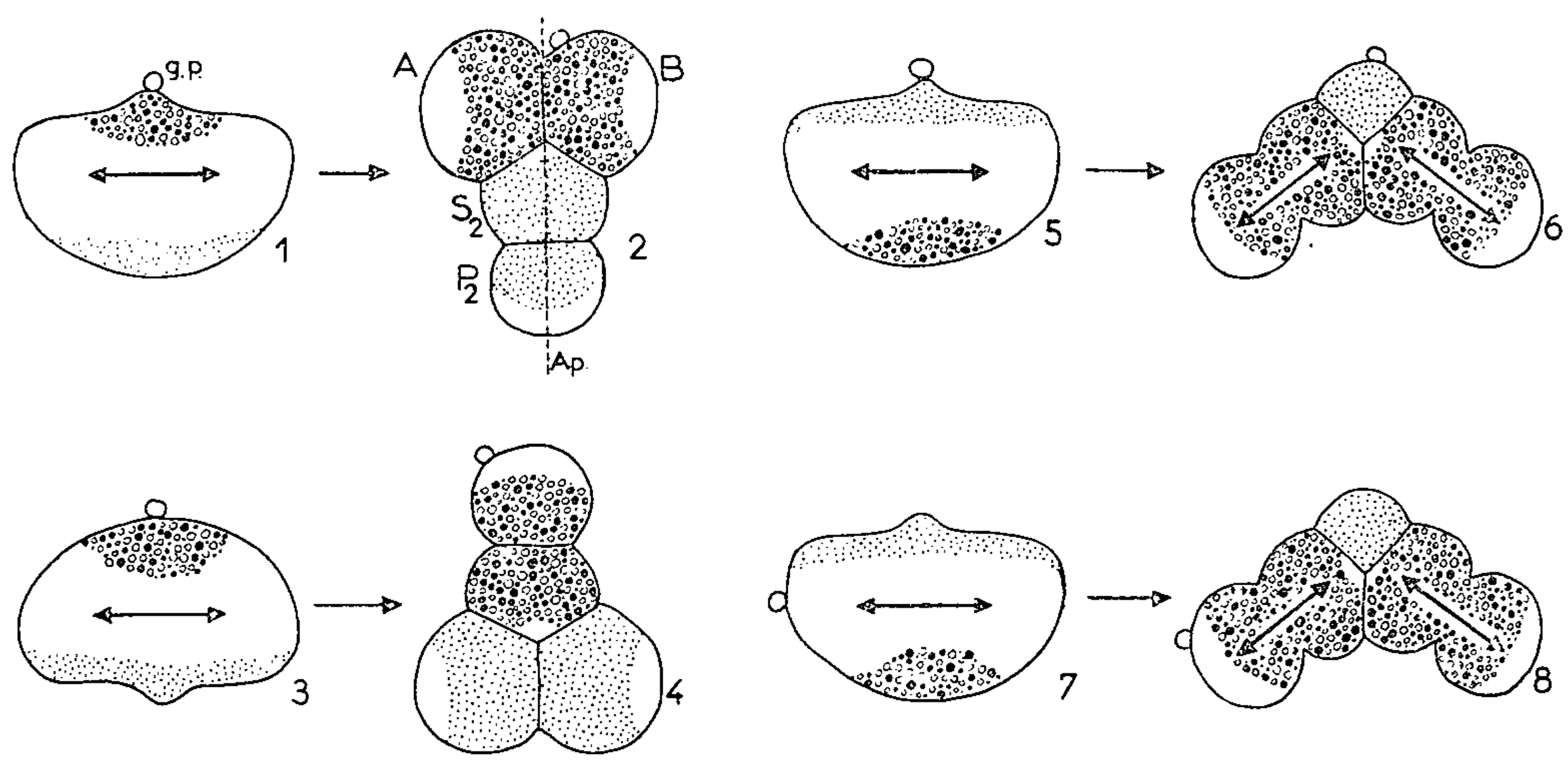
Plusieurs études [([1]), ([2]), ([3])] semblaient avoir montré que la polarité du développement n'est pas affectée lorsque, par une centrifugation appropriée, on détermine une répartition anormale des inclusions entre les deux premiers blastomères. Seuls les œufs dont le fuseau conserve une position transversale par rapport à l'axe polaire et qui se segmentent perpendiculairement à la direction habituelle, présentent un développement particulier de type gémellaire. Cependant, un récent travail de Tadano ([4]) remet en cause ces résultats : d'après cet auteur, la concentration des inclusions lourdes (*granula*) dans un blastomère suffirait pour conférer à celui-ci une évolution de type dorsal. Il en résulterait une inversion totale de polarité lorsque la *granula* se trouve rassemblée au pôle végétatif. Cette contradiction m'a conduit à reprendre ces expériences. *J'ai pu constater alors que la centrifugation aboutit à des résultats différents selon le moment du développement auquel elle est pratiquée.*

*Matériel et méthodes.* — Des œufs de *Parascaris equorum*, variété *univalens*, en suspension dans l'eau, ont été centrifugés à 4 000 g et à une température compatible avec la poursuite de leur développement (30 à 37°C). Afin d'éliminer la possibilité d'une redistribution du matériel stratifié après centrifugation, celle-ci a été prolongée jusqu'à achèvement de la cytodiérèse. Des prélèvements successifs de matériel sont effectués en cours d'expérience afin de suivre l'évolution des œufs pendant la centrifugation.

*Résultats.* — Lorsque la centrifugation est pratiquée sur des œufs dans lesquels s'est déjà produite la rotation de la protubérance polaire, les résultats obtenus confirment qu'un déplacement des inclusions cytoplasmiques reste sans influence sur la polarité. En effet, on peut obtenir ainsi des blastomères végétatifs remplis de *granula* qui suivent l'évolution habituelle, caractéristique de la famille ventrale (*fig.* 2).

Au contraire, lorsque la centrifugation a débuté avant la rotation de la protubérance polaire, un déplacement de la polarité du développement se révèle possible. A l'appui de cette affirmation, je ne citerai que deux faits particulièrement significatifs :

— Lorsque la *granula* est stratifiée au pôle végétatif, le développement du blastomère végétatif est de type ventral si la centrifugation est pratiquée après l'établissement du stade méplat polaire (*fig.* 1 et 2); il est de type dorsal si la centrifugation est pratiquée au stade du croissant hyalin (*fig.* 3 et 4).




Quelques exemples de développement après centrifugation : 1-2 et 5-6, centrifugation après rotation de la protubérance polaire; 3-4 et 7-8, centrifugation au stade du croissant hyalin. A. p., axe polaire; g. p., globule polaire; A, B, blastomères dorsaux; $S_2$, $P_2$, blastomères ventraux.

— Lorsque, après la formation du méplat et, par un effet de la centrifugation, le fuseau ne subit pas sa rotation normale, le développement suit un type gémellaire; il comporte alors souvent l'isolement d'une balle de *granula* au niveau du méplat. Si la centrifugation a été opérée après rotation de la protubérance polaire, cette balle est toujours située au niveau du pôle animal, à proximité du globule polaire (*fig.* 5 et 6). Si la centrifugation a débuté avant la rotation de la protubérance polaire, cette balle de *granula* présente au contraire une position indifférente par rapport au globule polaire (*fig.* 7 et 8).

La signification de ces déplacements de polarité s'éclaire si l'on considère l'évolution de l'œuf au cours de la centrifugation. Le méplat n'apparaît plus alors en rapport avec la position du globule polaire, mais se constitue toujours au contact de la strate de *granula* (*fig.* 3 et 7). Tous les processus ultérieurs, qu'il s'agisse de l'orientation des fuseaux, de la formation des balles ou de la diminution chromatique s'orientent par rapport à la position du méplat. Celui-ci désigne alors un nouvel hémisphère dorsal qui ne coïncide plus avec l'hémisphère animal primitif. On doit donc admettre que la pola-

rité se fixe seulement lors de l'établissement du stade « méplat ». On peut supposer qu'à cet instant s'établit une structure polarisée du cortex sous l'influence de facteurs divers. Dans le développement normal, la structure initiale de l'œuf assure la formation du méplat au voisinage de la position occupée par le globule polaire. Dans les conditions particulières que crée la centrifugation, d'autres facteurs, comme l'accumulation de la *granula*, pourraient jouer un rôle prépondérant. Cependant, lorsque cette accumulation de *granula* intervient après la formation du méplat, la polarité corticale est déjà fixée : la distribution des inclusions cytoplasmiques se révèle incapable de la modifier.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) TH. BOVERI, *Festch. 60 Geburtstag R. Hertwig's*, 3, 1910, p. 131-214.
(2) TH. BOVERI, *Arch. Entw.*, 30, 1910, p. 101-125.
(3) V. NIGON, P. GUERRIER et H. MONIN, *Bull. Biol.*, 43, 1960, p. 132-202.
(4) Y. TADANO, *Jap. J. Zool.*, 13, 1962, p. 329-335.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

NEURO-PHYSIOLOGIE. — *Recherche d'un effet inhibiteur de l'interaction binoculaire dans l'écorce visuelle du Chat.* Note (*) de M. **Frédéric Bremer**, Correspondant de l'Académie.

L'étude des potentiels unitaires de l'aire striée du chat a démontré qu'une proportion considérable de ses neurones sont activés binoculairement [(1), (2)]. Cette convergence neuronique s'est révélée d'autre part être à la base d'effets très frappants de facilitation ou d'occlusion dans les réponses multineuroniques corticales suscitées par de brefs stimuli électriques des nerfs optiques [(3), (4), (5)] ou photiques rétiniens [(5), (6)].

L'interaction dans l'écorce visuelle des influx issus des deux rétines semblait devoir se manifester aussi par des processus d'inhibition, dont de nombreuses données psychophysiologiques postulent l'existence. Mais, alors que, dans le corps genouillé, une interaction dépressive a été mise nettement en évidence entre les volées d'influx suscitées par la stimulation électrique des deux nerfs optiques [(5), (7)], l'existence d'une interférence binoculaire inhibitrice agissant au niveau cortical est encore incertaine (1).

Dans des observations portant sur les potentiels évoqués multineuroniques suscités par de brefs éclairs de lumière diffuse, une interaction inhibitrice pouvait avoir deux aspects : *a.* une réduction du voltage du potentiel cortical évoqué par deux stimulus photiques simultanés, en dessous de celui de la plus ample des réponses isolées; *b.* une évolution de la dépression par interaction, différente de celle de la subnormalité imputable à une réfractorité neuronique postréactionnelle. Ni l'un ni l'autre de ces deux effets n'a pu être clairement observé dans nos expériences. L'une d'elles est illustrée par les tracés de la figure 1. On voit en C que le voltage du potentiel évoqué cortical, à l'intervalle zéro des deux éclairs ipsi- et contralatéral, n'est pas moindre que celui de la plus ample des réponses A et B au stimulus isolé. Et que, par ailleurs, la réduction d'amplitude de la réponse-test résultant de l'interaction binoculaire (tracés D et E) est comparable, au même intervalle des stimulus couplés, à celle qui résulte de la réitération monoculaire du stimulus photique (tracés F et G). Convergence occlusive et réfractorité postréactionnelle suffisent donc à expliquer les données expérimentales.

Une interaction binoculaire inhibitrice peut toutefois être démontrée lorsque la réponse à l'éclair conditionnant comporte une phase surface-négative de longue durée (*fig.* 2, A, B, C), qu'il y a toutes raisons de rapporter à l'activation répétitive des dendrites superficiels de l'écorce par le train d'influx rythmiques (8) déclenché par le stimulus photique. Les influx rétinocorticaux suscités par le stimulus-test, inhibant plus ou moins complètement ce processus d'excitation axodendritique, l'onde néga-

tive de la réponse au stimulus conditionnant apparaît alors comme décapitée (*fig.* 2, D et E). L'absence de réponse corticale à ce même stimulus-test, absence résultant de la convergence neuronique occlusive, exclut l'explication de ces tracés par une interférence physique des deux potentiels évoqués. Il ne peut donc s'agir que d'une suppression, par les influx du stimulus-test, de la phase tardive, particulièrement vulnérable, de la réponse au stimulus conditionnant. Cette inhibition doit avoir son siège dans l'écorce car la réponse du corps genouillé ne révèle aucun effet de

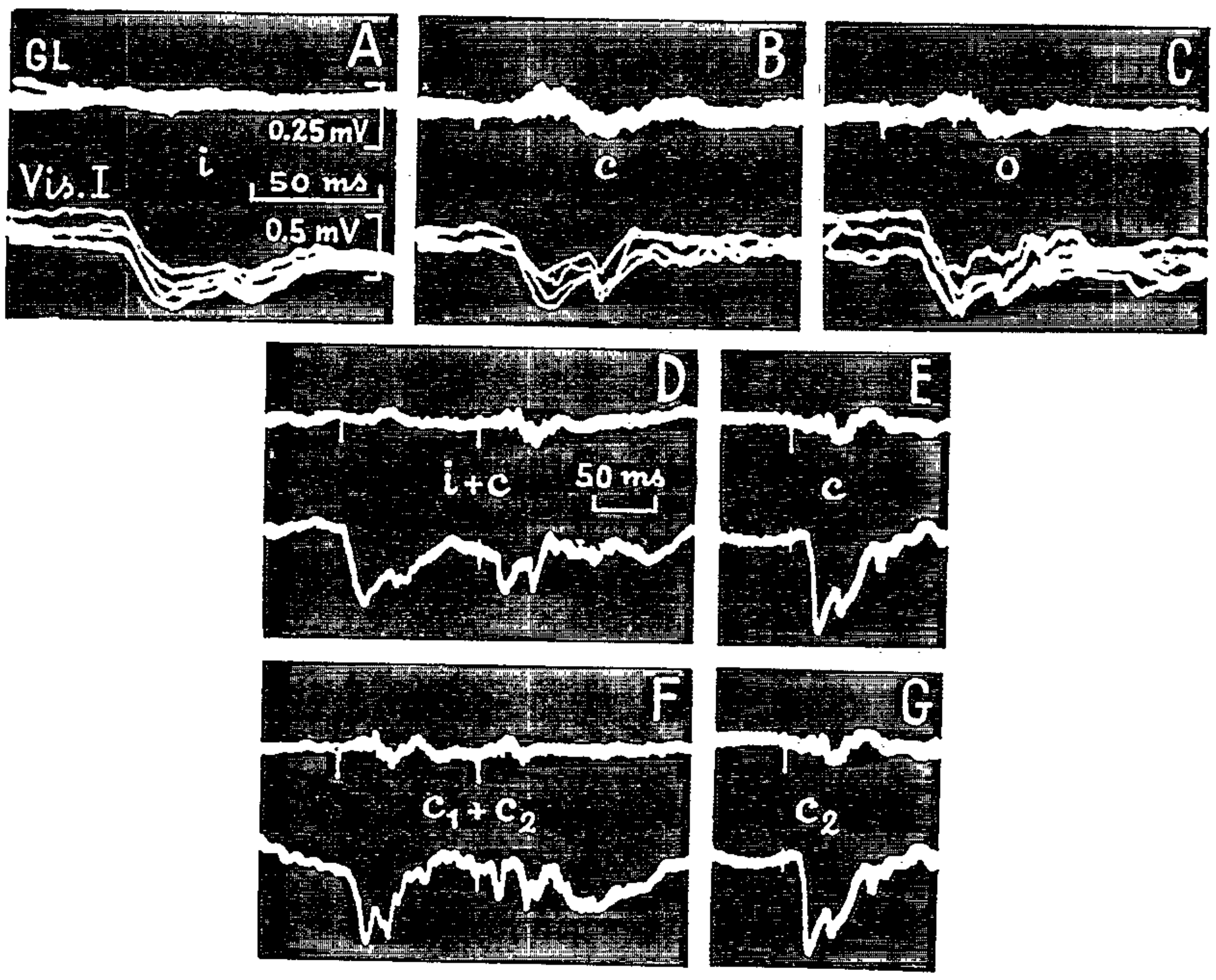



Fig. 1. — Interaction binoculaire d'effet purement occlusif.

Chat, encéphale isolé. A, réponse du corps genouillé et de l'aire striée à un éclair de stroboscope appliqué sur l'œil ipsilatéral; B, réponse à un éclair contralatéral; C, réponse aux deux stimulus photiques appliqués simultanément; E, réponse aux stimulus ipsilatéral et contralatéral se succédant à l'intervalle de 100 ms; F, réponse au stimulus contralatéral appliqué isolément; G, réponses à deux éclairs identiques appliqués sur l'œil contralatéral, au même intervalle de 100 ms; H, réponse au stimulus second isolé. Positivité de l'électrode corticale (dérivation monopolaire) indiquée par une déflexion vers le bas. Remarquer qu'en D la réponse du GL au stimulus second n'est pas réduite (par l'interaction binoculaire) alors qu'elle l'est nettement en F, par réfractorité postréactionnelle.

suppression correspondant (*fig.* 2, E). Cette inhibition peut être qualifiée de rétroactive puisqu'elle affecte la réponse au stimulus conditionnant.

Il est tentant de rapprocher cette observation électrophysiologique des interactions binoculaires d'effet inhibiteur rétroactif qui ont été mises en évidence par des observations psychophysiologiques, dans des limites d'intervalle semblables des deux stimuli photiques couplés (9).

La conclusion de ces expériences d'interaction binoculaire sur l'animal non narcotisé est que l'action des influx inhibiteurs qui font vraisem-

blablement partie de la volée corticipète suscitée par un éclair conditionnant de lumière diffuse n'est ni assez puissante ni assez durable pour renforcer ou prolonger l'action dépressive résultant du seul processus de réfractorité postréactionnelle; mais qu'une action inhibitrice de l'interaction binoculaire peut être mise en évidence par l'effet suppresseur qu'exerce un stimulus-test sur le développement de la phase axodentritique du potentiel évoqué suscité par un éclair précédent appliqué sur l'œil opposé.

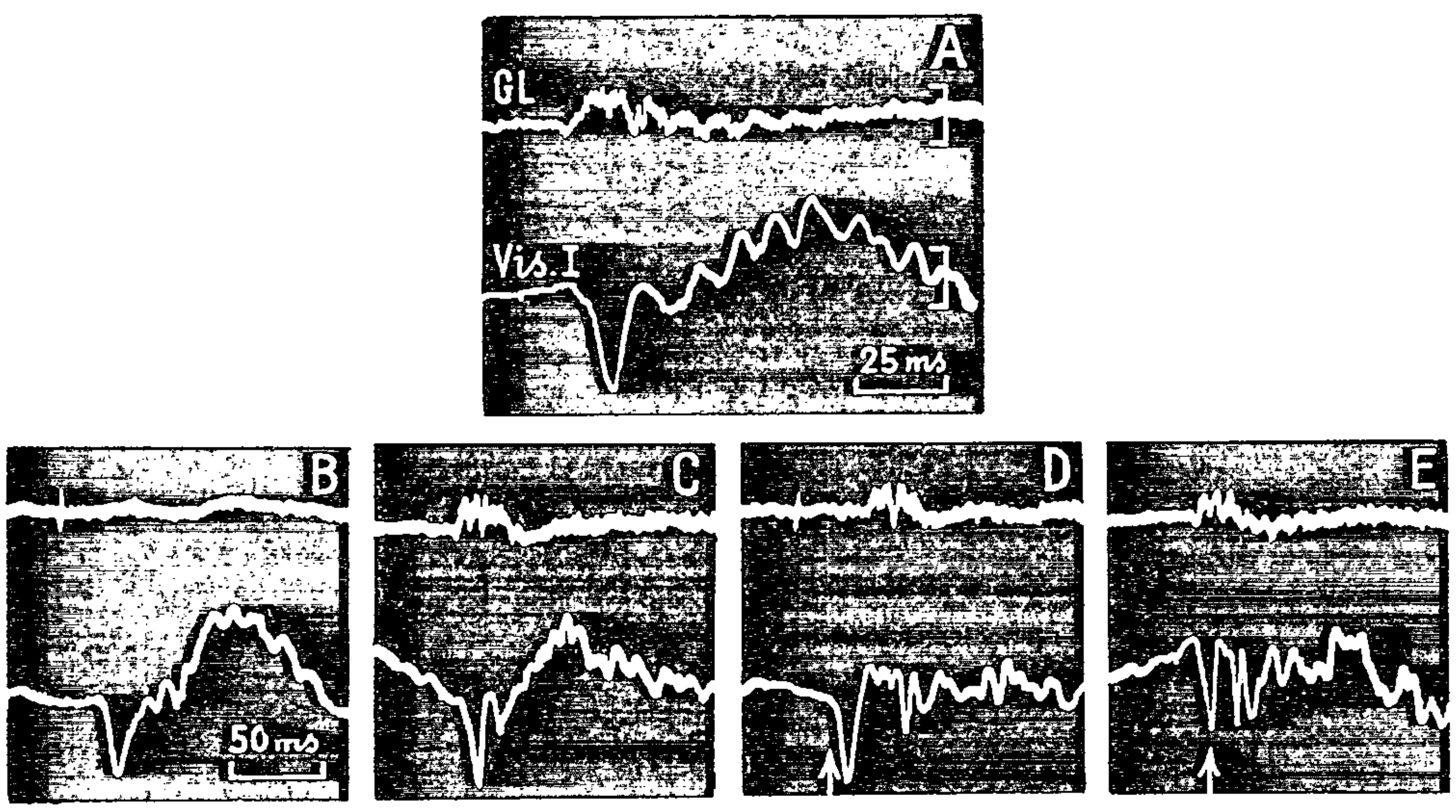



Fig. 2. — Mise en évidence d'une composante inhibitrice dans l'interaction binoculaire de stimulus photiques.

Mêmes conditions expérimentales que pour la figure précédente. A, réponse du corps genouillé et de l'aire striée à un éclair de stroboscope contralatéral; B et C, réponses à des éclairs ipsilatéral et contralatéral enregistrées à une vitesse de balayage cathodique moitié moindre; D et E, réponses à la succession des deux éclairs, ipsi- et contralatéral (D), contra- et ipsilatéral (E), à l'intervalle de 25 ms. Moment d'application du stimulus second indiqué par la flèche.

Remarquer : 1° qu'en raison de la situation en profondeur de la pointe de l'aiguille-électrode dans le corps genouillé, la réponse du GL au stimulus ipsilatéral n'est pas enregistrée; 2° que la réponse corticale au stimulus-test est complètement supprimée, en D et en E; 3° que la réponse du corps genouillé à ce même stimulus second n'est pas modifié (D); 4° que la réponse au stimulus photique conditionnant est amputée de sa phase surface-négative, en D et en E.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) D. H. Hubel et T. N. Wiesel, *J. Physiol.*, 160, 1962, p. 106.
(2) U. Grusser-Cornhels et O. J. Grusser, in *Neurophysiologie u Psychophysik des Visuellen Systems* (*Symposium Freiburg/Br.*, 1960), Berlin, Springer, 1961, p. 275.
(3) W. H. Marshall, *J. Neurophysiol.*, 12, 1949, p. 277.
(4) F. Bremer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2040.
(5) F. Bremer, *Arch. Ital. Biol.* 102,, 1964 (sous presse).
(6) F. Bremer, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3793.
(7) P. O. Bishop, W. Burke, R. Davis et W. R. Haybow, *Trans. Ophtal. Soc. Austr.*, 18, 1958, p. 15.
(8) R. W. Doty et D. S. Kimura, *J. Physiol.*, 168, 1963, p. 205.
(9) I. H. Wagman et W. J. Battersby, *Amer. J. Physiol.*, 197, 1959, p. 1237.

(*Faculté de Médecine de l'Université de Bruxelles*).

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Le comportement de* Daphnia *dans des solutions de coumarine et de sulfate de cuivre. Influence de la concentration.* Note (*) de M. **Erwin Heintz**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Étude comparative de l'action de solutions de coumarine et de $CuSO_4$ en fonction de la concentration sur le comportement de *Daphnia* et de Poissons. Rôle important de la concentration. Le comportement triphasique est semblable dans tous les cas et dépend moins de l'animal que de la constitution physicochimique des solutions. Aux fortes et aux faibles concentrations agissent principalement les propriétés chimiques ordinaires des substances provoquant des répulsions. Aux concentrations moyennes, l'attraction est due à l'hydratation des ions.

L'étude du comportement de Poissons et du potentiel électrique de la muqueuse olfactive de Poissons et du Veau sous l'influence de substances olfactives en solution a montré [(1), (2), (3)] que la concentration pour une substance olfactive donnée, joue un rôle principal. Le comportement est tout différent s'il s'agit de l'action d'une forte ou d'une concentration moyenne. Aux fortes et aux faibles concentrations, les substances agissent comme répulsifs, tandis qu'aux concentrations moyennes l'action s'inverse, elle est attractive.

Cette action triphasique est semblable que les solutions agissent sur *Carassius carassius* ou sur *Danio malabaricus* (cf. *fig.* B, courbes *a*, *b*). De plus, par la mise en évidence d'un effet redresseur des solutions (3), il s'est montré que la structure ionique des solutions doit varier en fonction de la concentration. On pouvait alors émettre l'hypothèse que ce sont les différences dans la structure des solutions qui provoquent le comportement triphasique des animaux.

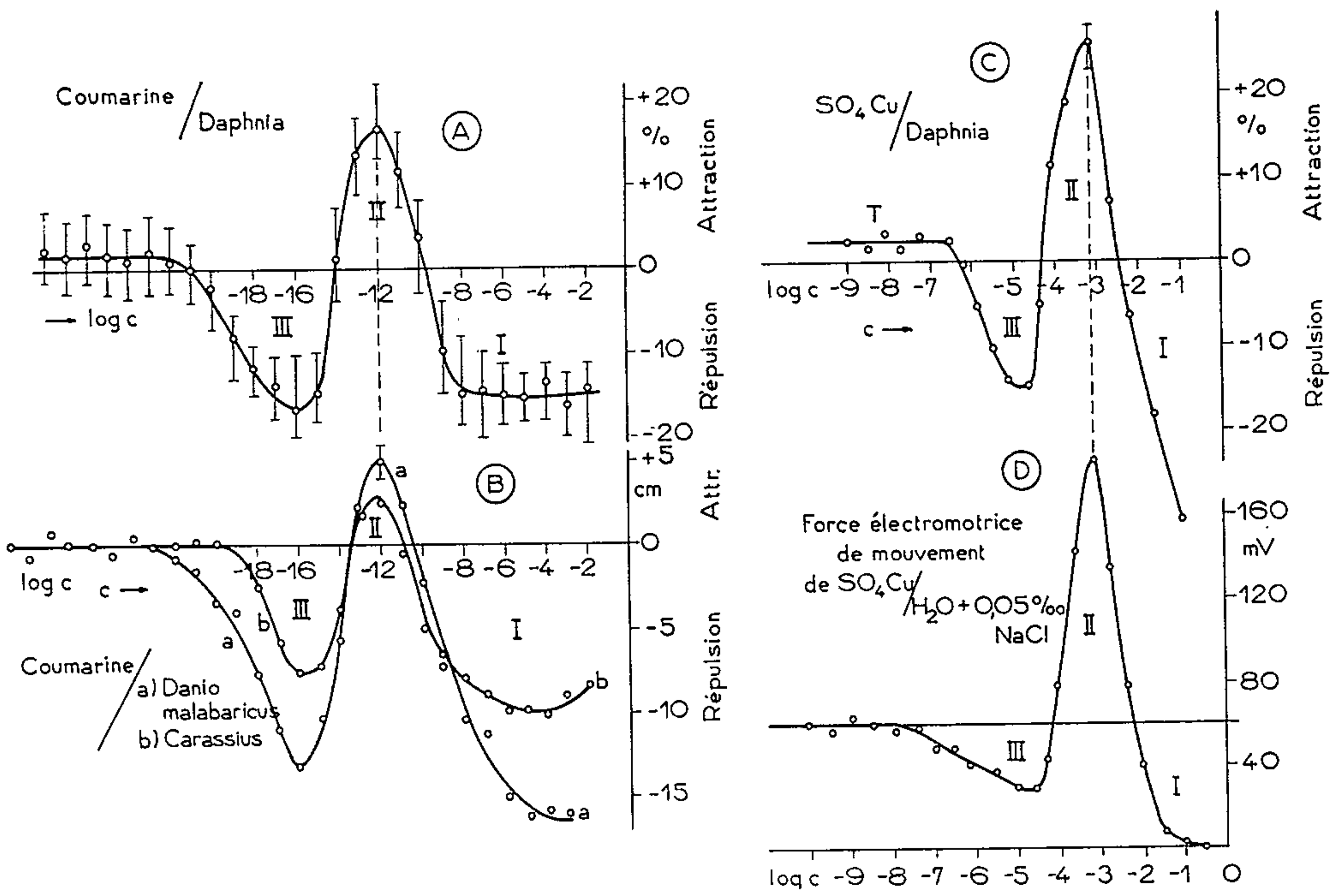
Dans ces conditions, le comportement devrait être, pour une solution donnée, quasi le même pour une autre espèce animale. Nous avons vérifié cette hypothèse en étudiant l'action de solutions de coumarine à différentes concentrations sur *Daphnia.*

A cet effet, environ 150 Daphnies furent placées dans une cuve à faces parallèles longue de 8 cm, 4 cm de haut et 2 cm de large. Sur les deux grandes faces on avait gravé des traits équidistants, divisant la cuve virtuellement en dix compartiments. Sur les petites faces gauche et droite à l'intérieur de la cuve étaient accolés deux papiers filtres. Celui de droite servait de témoin, celui de gauche fut imprégné, avant de le placer dans la cuve, de 1 ml de solution aqueuse de coumarine à la concentration *c*. On éclairait la cuve uniformément et l'on comptait les Daphnies dans chaque compartiment. Comme la répulsion ou l'attraction se fit sentir surtout dans le premier compartiment, il suffisait dans la plupart des cas de ne compter les animaux que dans ce compartiment, d'abord 10 fois avec un papier filtre non imprégné (témoin), puis 10 fois avec un papier imprégné.

La comparaison des deux moyennes exprimées en pourcentage donnait l'action répulsive ou attractive présumée.

La coumarine a été diluée par dilutions successives dans le rapport 1/10 dans une eau contenant 0,05 °/₀₀ de NaCl.

Les résultats en fonction du logarithme de la concentration $c$ sont représentés par la figure A. On voit que l'action de la coumarine est également triphasique, avec répulsion aux fortes et aux faibles concentrations (zones I et III) et attraction aux concentrations moyennes intermédiaires (zone II) avec un maximum de l'attraction vers $10^{-12}$ g/ml. La




longueur des traits verticaux sur la courbe indique la dispersion des points expérimentaux pour cinq expériences différentes. On voit la grande reproductibilité des résultats.

En comparant cette courbe A aux courbes B où nous avons représenté l'action de la coumarine en fonction de $\log c$ sur *Carassius carassius* et sur *Danio malabaricus*, on constate l'allure triphasique semblable et notamment la même position du maximum de l'attraction à $10^{-12}$ g/ml dans les trois cas. L'exemple des Daphnies montre donc à nouveau l'indépendance du comportement de l'animal employé.

D'autres mesures sur des Daphnies ont été faites avec des solutions à dilutions successives de sulfate de cuivre dans des solutions aqueuses contenant aussi 0,05 °/₀₀ de NaCl. Pour cette substance, le comportement est également triphasique (*cf.* courbe C). Cependant, le maximum de l'attraction est situé ici à environ 1/2 000 g/ml.

La courbe C est directement comparable avec la courbe D (cf. *fig.*) que nous avons obtenue avec les mêmes solutions de $CuSO_4$ avec un dispo-

sitif de polarographie mesurant, à l'aide de la force électromotrice de mouvement [(4), (5)], l'effet de l'hydratation des ions dans les solutions. Cette courbe D montre d'abord l'action inhibitrice du $CuSO_4$ sur l'hydrogène aux faibles et aux fortes concentrations (zones III et I). Mais aux concentrations moyennes où elle passe par un maximum très fort (zone II) un autre phénomène intervient car ce maximum est dû, comme nous l'avons montré [(4), (5)], à l'hydratation des ions. Or ce maximum se situe à la même concentration que le maximum de l'attraction des Daphnies de la courbe C vers 1/2 000 g/ml et nous concluons à la même cause dans les deux cas.

L'action répulsive des solutions aux fortes et aux faibles concentrations (zones I et III) est due aux actions chimiques ordinaires de la substance employée ou comme dans le cas de la coumarine à l'action de l'odeur sur les animaux. Mais l'action attractive (zone II) des concentrations moyennes est due à l'action des ions hydratés dans la solution.

Remarquons que les répulsions avec la coumarine et le $CuSO_4$ aux très faibles concentrations ne tendent pas vers zéro comme le montrent les figures A et C. La petite attraction constante que montrent les courbes à ces endroits (côtés gauches des courbes A et C) est due à l'action attractive des ions sodium contenus dans les solutions par le fait que nous avons ajouté du NaCl comme électrolyte de base à l'eau distillée des solutions à raison de 0,05 ‰.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) E. Heintz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2283.
(2) E. Heintz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3241.
(3) E. Heintz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2034.
(4) E. Heintz, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2556.
(5) E. Heintz, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3292.

(*Laboratoire de Psychophysiologie
de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mécanisme des conséquences de la sympathectomie cervicale sur la thyroïde.* Note (*) de MM. **Erich Oberhausen** et **Jean Comsa**, présentée par M. Robert Courrier.

Il a été signalé que l'extirpation de la chaîne sympathique cervicale droite était suivie chez le Rat par une élévation du taux de l'iode lié aux protéines dans le sérum. Parallèlement les deux lobes de la thyroïde montraient une image histologique de stimulation intense. Cette image persistait presque sans changement pendant 40 jours dans le lobe droit, alors que le lobe gauche montrait à partir du 6e jour après la sympathectomie une image de repos fonctionnel profond. L'extirpation préalable de l'hypophyse avait empêché toutes ces conséquences de la sympathectomie [1].

Il y a une contradiction foncière entre l'asymmétrie des suites de la sympathectomie et leur conditionnement par l'hypophyse. Nous rendons compte dans ce qui suit de deux expériences entreprises dans le but d'élucider cette contradiction.

*Expérience* I. — Le sympathique cervical droit a été extirpé à 15 rats mâles de 100 à 110 g, dont l'hypophyse avait été extirpée un mois auparavant. Pendant les trois jours suivants les animaux ont reçu chaque jour une injection d'hormone thyréotrope hypophysaire (Choay) à des doses allant de 0,02 à 0,4 unité internationale (U. I.) (3 animaux par dose). 24 h après la dernière injection les animaux ont reçu une injection intrapéritonéale de $^{131}$INa sans entraîneur à raison de 1 μCi par animal.

TABLEAU I.

*Influence de la sympathectomie cervicale droite sur la fixation de l'$^{131}$I par la thyroïde du rat hypophysectomisé ayant reçu trois injections d'hormone thyréotrope hypophysaire.*

Taux de fixation de l'$^{131}$I par la thyroïde du rat témoin : 4 975 impulsions/mg/mn.

| Dose d'hormone thyréotrope (unité par injection). | Impulsions au compteur par milligramme de tissu thyroïdien frais et par minute. | |
|---|---|---|
| | Thyroïde droite. | Thyroïde gauche. |
| 0 | 412 | 339 |
| 0,02 | 1 803 | 753 |
| 0,05 | 3 027 | 1 395 |
| 0,08 | 3 530 | 1 480 |
| 0,1 | 3 625 | 1 497 |
| 0,15 | 5 080 | 2 167 |
| 0,2 | 7 183 | 4 875 |
| 0,3 | 9 567 | 8 108 |
| 0,4 | 7 577 | 7 461 |

3 h plus tard leurs thyroïdes ont été prélevées et la fixation du $^{131}I$ a été mesurée individuellement dans chaque lobe à l'aide d'un compteur $\gamma$ à cristal creux.

Les résultats de ces déterminations sont résumés sur le tableau I. Ils montrent que : *a.* la réaction du lobe thyroïdien droit à la même dose d'hormone thyréotrope est mesurablement plus intense que celle du lobe gauche; *b.* cette différence tend à s'effacer lorsque la dose d'hormone thyréotrope est accrue. Apparemment, la sympathectomie cervicale droite a été suivie d'une augmentation appréciable de la sensibilité du lobe thyroïdien droit envers l'hormone thyréotrope. L'examen histologique de la thyroïde des animaux ainsi traités a confirmé la notion de cette asymmétrie (*fig.* 1).

*Expérience* II. — Les deux chaînes sympathiques cervicales ont été extirpées à 24 rats mâles. 4 jours après l'opération, leurs thyroïdes ont été prélevées et incubées pendant 1 h à 39° dans un mélange de 95 % de $O_2$ et de 5 % de $CO_2$ : le lobe droit dans 1 ml de solution de Krebs contenant 2,5µCi de $^{131}INa$; le lobe gauche dans le même milieu additionné de quantités croissantes d'hormone thyréotrope (4 animaux par dose). Au bout de 1 h la fixation du $^{131}I$ a été déterminée comme dans l'expérience I. Les mêmes mesures ont été faites sur 28 rats mâles

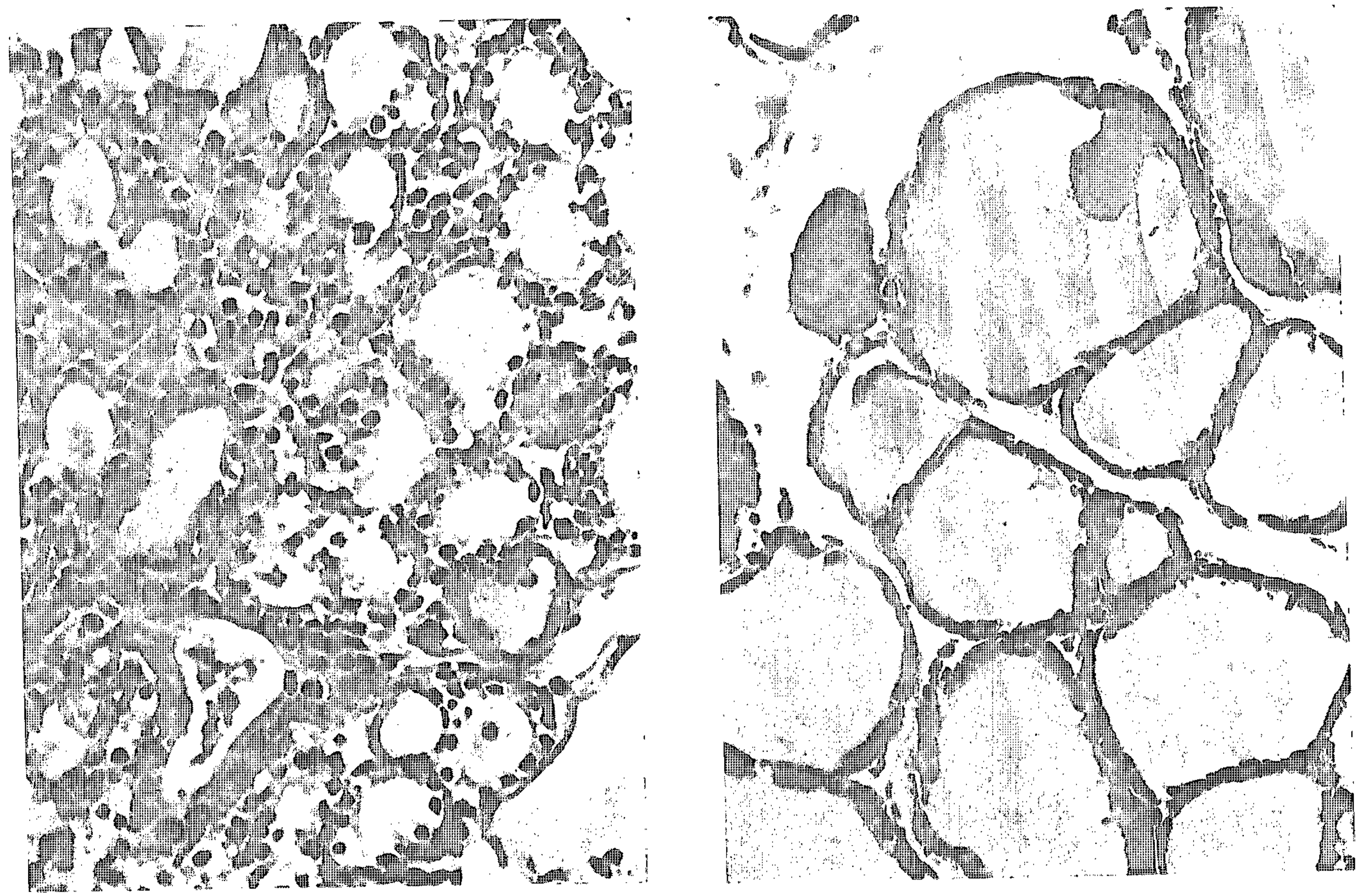
TABLEAU II.

*Influence de la concentration d'hormone thyréotrope sur le taux de fixation d'$^{131}I$ par la thyroïde incubée.*

Fixation de la thyroïde incubée avec l'hormone thyréotrope exprimée en pour-cent de la fixation de la thyroïde incubée sans adjonction d'hormone.

| Taux d'hormone thyréotrope (U. I./ml). | Rats normaux. | Après sympathectomie cervicale bilatérale |
|---|---|---|
| 0 | 104 ± 3 | 104 ± 2 |
| 0,006 | 97 ± 4 | 103 ± 9 |
| 0,012 | 115 ± 9 | 118 ± 15 |
| 0,02 | 130 ± 10 | 118 ± 11 |
| 0,03 | 149 ± 35 | 140 ± 11 |
| 0,04 | 135 ± 7 | 162 ± 14 |
| 0,08 | 142 ± 5 | 145 ± 9 |

témoins. Les résultats sont résumés sur le tableau II. Ils montrent que : *a.* la fixation du $^{131}I$ par la thyroïde isolée est notablement accrue sous l'influence de l'hormone thyréotrope ajoutée au milieu; *b.* l'allure de cette influence de l'hormone thyréotrope est sensiblement la même chez les rats normaux d'une part et chez des rats bilatéralement sympathectomisés d'autre part. L'augmentation de la sensibilité de la thyroïde envers l'hormone thyréotrope à la suite de la sympathectomie cervicale n'est donc pas visible *in vitro*.



*a* *b*

Coupe des thyroïdes (*a*, droite; *b*, gauche) d'un rat hypophysectomisé ayant subi la sympathectomie cervicale droite et ayant reçu trois injections d'hormone tyréotrope hypophysaire espacées de 24 h (0,04 U. I. par injection).

(Formol, hématoxyline-éosine; G × 400.)

Pour supprimer la divergence entre ces deux observations l'explication suivante peut être proposée :

I. La sympathectomie cervicale n'a pas de conséquence directe sur la cellule thyroïdienne en elle-même.

II. La sympathectomie cervicale est suivie d'une vasodilatation intéressant entre autres la thyroïde. A la suite de l'opération unilatérale droite le lobe droit reçoit donc *par unité de temps* plus de sang et donc plus d'hormone thyréotrope que le lobe gauche.

Cette supposition permettrait de comprendre toutes les conséquences de la sympathectomie cervicale sur la thyroïde, sauf une : la stimulation passagère des deux lobes thyroïdiens à la suite de la sympathectomie unilatérale. Nous pensons pouvoir recouper cette observation avec les modifications de l'image histologique de l'hypophyse à la suite de la sympathectomie cervicale (2). Ces modifications suggèrent l'éventualité d'une décharge hormonale de l'adénohypophyse pendant les 2 à 6 jours qui suivent l'opération, il est donc possible, que le taux sanguin des diverses hormones hypophysaires est passagèrement accru à la suite de l'opération, l'un de nous ayant déjà signalé la stimulation de l'ovaire (3) et de la corticosurrénale (4) à la suite de la sympathectomie cervicale.

La vérification de cette hypothèse est actuellement en cours.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) J. Comsa, *Pflügers Arch.*, 277, 1963, p. 16.
(2) M. Piroth et J. Comsa, *Verh. d. d. Ges. f. Pathologie*, 47, 1963, p. 293.
(3) A. Jung et J. Comsa, *Ann. Endocrinol.*, 18, 1957, p. 1010.
(4) A. Jung et J. Comsa, *Ann. Endocrinol.*, 19, 1958, p. 17.

(*Départements de Biophysique et de Médecine expérimentale, Faculté de Médecine de l'Université de la Sarre, Hombourg.*)

GÉNÉTIQUE. — *Génétique et écologie du polychromatisme de l'Isopode* Sphæroma hookeri *Leach. en Méditerranée.* Note (*) de M. **Pierre Kerambrun**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Divers phénotypes nouveaux de *Sphæroma hookeri* ont été récoltés en Méditerranée. Deux sont propres à la Corse. Certains phénotypes mixtes paraissent correspondre à des hybrides.

Le polychromatisme de *Sphæroma hookeri* a été étudié par Lejuez (1) à Caen et à Roscoff et par Consiglio (2) dans l'étang de Patria (près Naples).

J'ai étudié de ce point de vue des échantillons de populations provenant de l'étang du Vaccarès, de l'étang de Lavalduc, de la Durançole, petit cours d'eau issu d'une source thermale qui se jette dans l'étang de Berre, ainsi que de l'étang de Biguglia (Corse).

Le phénotype *discretum*, décrit par Lejuez et Consiglio, a été retrouvé, ainsi que les phénotypes *inversum*, décrit par Lejuez, *zonatum* et *maculatum* décrits par Consiglio. En outre, plusieurs phénotypes nouveaux ont été rencontrés : *bilineatum*, *triflavolineatum*, *pseudoflavolineatum*, *lunulatum*, *medium-maculatum*, ainsi que des phénotypes qu'on peut qualifier de mixtes.

1° Le phénotype *bilineatum* est caractérisé par deux bandes longitudinales et marginales très blanches qui tranchent sur la coloration noirâtre du reste du corps. Ce phénotype est peu abondant dans la majorité de mes stations; il constitue environ 2 % des populations du Vaccarès, de Lavalduc, de Biguglia; il est plus fréquent dans la Durançole où il se trouve représenté par 15 % des individus.

2° Le phénotype *triflavolineatum* se caractérise par trois bandes longitudinales claires : une bande médio-dorsale de coloration jaune orangé le plus souvent mais parfois franchement blanche s'étend de la partie antérieure de la tête à la partie distale du pléotelson, tandis que deux bandes marginales toujours blanches s'étendent sur les parties latérales du corps. Ce phénotype a été rencontré dans toutes les populations étudiées.

3° Le phénotype *pseudoflavolineatum* ressemble beaucoup au précédent; il présente deux bandes marginales blanches, mais la bande médio-dorsale est incomplète; elle est seulement représentée sur les derniers segments thoraciques, le bloc des premiers segments abdominaux et le pléotelson. Ce phénotype est assez rare et n'a été rencontré qu'à Lavalduc et au Vaccarès.

4° Le phénotype *lunulatum* a été ainsi appelé en raison de la ressemblance qu'il présente avec l'un des phénotypes de *Sphæroma serratum* (3). Il se caractérise par un certain nombre de plages blanches : l'une couvre la presque totalité du premier segment thoracique libre, une autre s'étend sur le pléotelson et le bloc des premiers segments abdominaux; enfin,

de petites plages blanches s'observent sur les régions latérales des premier et cinquième segments thoraciques. Ce phénomène n'a pas été trouvé en Camargue; il paraît propre à Biguglia où il représente environ 5 % de la population.

5° Le phénotype *medium-maculatum* se caractérise essentiellement par une plage blanche couvrant les régions médio-dorsales des cinquième et sixième segments thoraciques libres, ainsi que par de petites plages blanches situées sur les régions latérales des premier et cinquième segments thoraciques. Ce phénotype, également propre à Biguglia, n'a été trouvé qu'en faible proportion.

D'autre part, un certain nombre d'individus réalisant des phénotypes mixtes ont été rencontrés dans les populations naturelles : *triflavolineatum-zonatum*, *pseudoflavolineatum-zonatum*, *bilineatum-zonatum*, *inversum-zonatum*, *triflavolineatum-inversum*. Chacun de ces phénotypes mixtes cumule les caractères de deux phénotypes.

Les populations étudiées ont été suivies pendant plus d'un an, des échantillons ayant été prélevés environ tous les deux mois dans chaque station. J'ai pu ainsi constater que la fréquence des divers phénotypes n'avait pas varié de façon significative. Par contre, des variations plus ou moins importantes s'observent d'une station à l'autre. Par exemple, le phénotype *zonatum* a une fréquence de 17,0 % à Lavalduc; 11,5 % au Vaccarès; il est absent dans la Durançole. Le phénotype *triflavolineatum* a une fréquence de 8,2 % à Lavalduc; 19,7 % au Vaccarès; 4 % environ à Biguglia. Le phénotype *lunulatum* n'a été rencontré qu'à Biguglia.

Une étude génétique du polychromatisme de *Sphæroma hookeri* a été entreprise parallèlement à l'étude des populations. Je ne citerai ici qu'un seul résultat relatif au phénotype mixte *triflavolineatum-zonatum* : un croisement effectué entre un individu *triflavolineatum* et un *zonatum* ayant donné en première génération des *discretum*, des *triflavolineatum*, des *zonatum* et des *triflavolineatum-zonatum* en nombres sensiblement égaux, il semble qu'on puisse invoquer une relation d'allélisme entre les gènes responsables des phénotypes *triflavolineatum* et *zonatum*. Dès lors, on pourrait considérer comme hybrides les individus réalisant de tels phénotypes mixtes.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) R. Lejuez, *Arch. Zool. Exp. Gén.*, 101, 1962, N. et R., p. 43 à 53.
(2) C. Consiglio, *Boll. Zool. Ital.*, 28, n° 2, 1962, p. 741-747.
(3) C. Bocquet, C. Lévi et G. Teissier, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 871 et 1004; *Arch. Zool. Exp. Gén.*, 87, 1951, p. 245-297.

(*Laboratoire d'Écologie terrestre et limnique de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

BIOCHIMIE. — *Fractions phosphorylées et nucléotides adényliques de l'aorte chez le Lapin normal et soumis à un régime athéroslérogène.* Note (*) de M. Jean-Charles Henry, Mlle Danièle Gautheron et M. Jean Gras (1), présentée par M. Robert Courrier.

On a dosé les fractions suivantes : P total, P minéral, P labile, P résiduel, ATP, ADP, AMP et NAD+ dans la paroi aortique (*intima* + *media*) de lapins normaux et athéroscléreux. On constate chez les animaux traités une diminution significative du phosphore total et du phosphore minéral, de l'ATP et de l'ADP. En aucun cas on n'observe de quantités dosables de AMP libre.

Mandel, à la suite de travaux sur le métabolisme des artères de bovidés adultes ou âgés, a suggéré que l'athérome pourrait être lié au vieillissement du tissu artériel, en relation avec le métabolisme énergétique de ce dernier (2). Il a paru intéressant d'étudier les variations des fractions phosphorylées et notamment des nucléotides adényliques aortiques chez des lapins soumis à un régime athéroslérogène. Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

On utilise des lapins de race commune d'environ 3 kg; les animaux traités sont soumis à un régime alimentaire à 1 % de cholestérol, pendant 2 ou 3 mois et demi. Il sont sacrifiés par fracture de la colonne cervicale et saignés. On dissèque rapidement le tissu conjonctif et la graisse externe pour ne conserver que l'*intima* et la *media*. Le tissu est broyé en présence d'acide trichloracétique 10 %, dans un appareil « Biorex » refroidi à 0° (environ 1 g de tissu par 10 ml). L'extrait est centrifugé à 0°, à 12 000 t/mn. Les différentes fractions phosphorylées sont dosées dans le liquide surnageant débarassé de l'acide trichloracétique par quatre extractions successives à l'éther éthylique refroidi. Les techniques employées ont été déjà décrites (3). Les nucléotides sont adsorbés sur charbon actif, puis élués par la pyridine 50 % et chromatographiés sur papier Whatman n° 1 traité au versène; le solvant est celui décrit par Krebs et Hems (4). Les différentes fractions phosphate et les nucléotides, après minéralisation, sont estimés par dosage du phosphore selon la méthode de Berenblum et Chain (5).

Les fractions dosées sont ainsi définies :

— P total : phosphate acidosoluble total;

— P minéral : phosphate minéral vrai, obtenu par extraction à l'isobutanol de l'extrait fraîchement préparé (de façon à ce que les esters très labiles du type phosphocréatine ne s'hydrolysent pas);

— P labile : phosphate provenant de l'hydrolyse spontanée des esters très labiles à la température ordinaire (phosphocréatine, etc.);

— P résiduel : phosphate non retenu sur la colonne de charbon (phosphate des esters vrais de sucres, etc.);

— ATP, ADP, AMP et NAD + (6).

TABLEAU I.

*Fractions phosphorylées.*

| | P total. | | | P minéral. | | | P Labile. | | | P résiduel. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Te (*). | 2 m. | 3 m 1/2. | Te. | 2 m. | 3 m 1/2. | Te. | 2 m. | 3 m 1/2. | Te. | 2 m. | 3 m 1/2. |
| Nombre de cas | 10 | 9 | 5 | 10 | 9 | 5 | 10 | 6 | 5 | 10 | 8 | 5 |
| $\overline{X} \pm sm$ (en μg P/gpf) (**) | 293,5 | 275,3 | 187,4 | 113,6 | 108,2 | 65,8 | 4,8 | 1,2 | 5 | 76,3 | 102,6 | 69,2 |
| | ± 12,6 | ± 26,3 | ± 7,4 | ± 8,7 | ± 12,0 | ± 7,1 | ±1,8 | ±1,2 | ±1,4 | ± 7,5 | ± 13,3 | ± 9,3 |
| F | | 0,42 | 31,5 | | 0,14 | 12,71 | | 1,96 | 0,001 | | 3,29 | 0,32 |
| F 0,05 | | 4,45 | 4,67 | | 4,45 | 4,67 | | 4,60 | 4,67 | | 4,49 | 4,67 |
| F 0,01 | | 8,40 | 9,07 | | 8,40 | 9,07 | | 8,86 | 9,07 | | 8,59 | 9,07 |
| Signification | | — | ++ | | — | ++ | | — | — | | — | — |

(*) Te, témoins; 2 m, 2 mois de traitement; 3 m 1/2, 3 mois et demi de traitement.
(**) μg P/gpf, microgrammes de phosphore par gramme de poids frais de tissu aortique.

TABLEAU II.

*Nucléotides adényliques.*

| | ATP. | | | ADP. | | | AMP. | | | Somme nucléotides adényliques. | | | NAD +. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Te (*). | 2 m. | 3 m 1/2. | Te. | 2 m. | 3 m 1/2. | Te. | 2 m. | 3 m 1/2. | Te. | 2 m. | 3 m 1/2. | Te. | 2 m. | 3 m 1/2. |
| Nombre de cas | 10 | 10 | 5 | 10 | 10 | 5 | 10 | 10 | 5 | 10 | 10 | 5 | 10 | 10 | 5 |
| $\overline{X} \pm sm$ (en μg P/gpf) (**) | 13,7 | 8,8 | 6,5 | 15,2 | 9,3 | 13,8 | 0 | 0 | 0 | 28,9 | 18,0 | 20,3 | 6,5 | 5,0 | 5,3 |
| | ± 1,7 | ±1 | ±1 | ± 1 | ± 1,6 | ± 2,3 | | | | ± 2,4 | ± 2,1 | ± 2,6 | ± 0,8 | ±0,5 | ±0,7 |
| μM/100 gpf (***) | 14,7 | 9,4 | 7,0 | 24,6 | 15,1 | 22,7 | | | | 39,3 | 24,9 | 29,3 | 10,5 | 8,0 | 8,6 |
| | ± 1,8 | ±1,1 | ±1,1 | ± 1,6 | ± 2,6 | ± 3,6 | | | | ± 2,9 | ± 2,8 | ± 3,9 | ± 1,2 | ±0,8 | ±1,1 |
| F | | 5,92 | 7,65 | | 9,90 | 0,47 | | | | | 12,1 | 5,04 | | 3,07 | 1,02 |
| F 0,05 | | 4,41 | 4,67 | | 4,41 | 4,67 | | | | | 4,41 | 4,67 | | 4,41 | 4,67 |
| F 0,01 | | 8,28 | 9,07 | | 8,28 | 9,07 | | | | | 8,28 | 9,07 | | 8,28 | 9,07 |
| Signification | | + | + | | ++ | — | | | | | ++ | + | | — | — |

(*) Te, témoins; 2 m, 2 mois de traitement; 3 m 1/2, 3 mois et demi de traitement.
(**) μg P/gpf, microgrammes de phosphore par gramme de poids frais de tissu aortique.
(***) μM/100 gpf, micromoles pour 100 g de poids frais de tissu artériel.

Les tableaux ci-joints montrent les valeurs obtenues. Les résultats sont exprimés en microgrammes de phosphore par gramme de tissu frais. Les moyennes sont suivies de l'erreur type. La significativité des différences observées a été étudiée par analyse de variance selon le test F.

Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Chez les témoins, les teneurs en ATP mesurées sont beaucoup plus élevées que celles déterminées par d'autres auteurs chez d'autres animaux ([2]). Les valeurs obtenues ici ont été contrôlées par la méthode basée sur la luminescence de *Photinus Pyralis* ([7]). On remarque la haute teneur en ADP et le rapport ATP/ADP voisin de 0,6. Dans tous les cas il n'y a pas ou presque pas de AMP (traces à peine visibles sur les chromatogrammes). Ces faits sont très en faveur de la méthode de dissection et de dosage et permettent de penser qu'il n'y a pas d'hydrolyse au cours des techniques et que les valeurs obtenues sont très proches des valeurs réelles dans le tissu vivant.

2° Chez les animaux traités on constate une diminution significative du phosphore total et du phosphate minéral aortiques après 3 mois et demi de régime.

3° On constate une baisse significative du taux de ATP dès 2 mois de traitement (— 43 %), qui s'accentue si le traitement est prolongé (plus de 50 %). Le taux de ADP est significativement plus faible après 2 mois de traitement, mais remonte progressivement si le traitement est prolongé. Ces deux phénomènes ne s'accompagnent pas d'une apparition de AMP libre et ne sont donc pas dus à une simple hydrolyse de ATP et de ADP.

4° Dans tous les cas on note un taux appréciable de phosphate dû à l'hydrolyse des esters très labiles. La diminution observée chez les animaux traités n'est pas statistiquement significative.

5° La teneur en NAD + est importante et ne semble pas varier notablement sous l'influence du traitement.

On peut donc penser que chez les lapins soumis à un régime athérosclérogène la synthèse des dérivés riches en énergie est profondément modifiée. De plus, il est intéressant de souligner que, chez ces animaux, la somme des nucléotides adényliques diminue significativement.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Yvette Gudefil.

(2) P. Mandel, *Arch. Sc. Mediche*, 113, 1962, p. 223-236.

(3) P. Volfin, H. Clauser, D. Gautheron et D. Éboué, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 107.

(4) H. A. Krebs et R. Hems, *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 172.

(5) I. Berenblum et E. Chain, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 295.

(6) ATP : adénosine triphosphate; ADP : adénosine diphosphate; AMP : adénosine monophosphate; NAD + : nicotinamide adénine dinucléotide.

(7) B. L. Strehler et J. R. Totter, *in* D. Glick, *Methods of Biochemical Analysis*, I, Interscience Publ., 1954, p. 341.

(*Laboratoires de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 93, rue Pasteur, Lyon
et Faculté de Médecine de Lyon, 8, avenue Rockefeller.*)

BIOCHIMIE. — *Formation de sulfate d'androsta-5-ène-3β, 16α, 17β-triol*-$^{35}$S-$^{3}$H *après administration de sulfate de 3 β-hydroxy-androsta-5-ène-17-one (sulfate de déhydroépiandrostérone)*-$^{35}$S-$^{3}$H. *Signification de ce « métabolisme ultérieur » d'un stéroïde conjugué pour la biosynthèse de l'œstriol par le placenta.* Note (*) de Mlle **Colette Corpechot** et M. **Étienne-Émile Baulieu**, présentée par M. Robert Courrier.

Le titre indique la démonstration *in vivo* d'une hydroxylation catabolique d'un stéroïde conjugué, « directe » c'est-à-dire sans hydrolyse de l'ester. Elle permet d'interpréter la contribution particulière du sulfate de déhydroépiandrostérone circulant à la biosynthèse placentaire de l'œstriol et confirme l'importance du métabolisme des stéroïdes conjugués chez l'Homme.

La déhydroépiandrostérone (D) est le stéroïde hormonal le plus important du sang [1] dans lequel il se trouve essentiellement sous forme d'ester-sulfate (S-D) [2]. Le « métabolisme ultérieur direct » des stéroïdes conjugués fut démontré en mettant en évidence les réactions S-D $\underset{+H_2}{\overset{-H_2}{\rightleftharpoons}}$ sulfate d'androsta-5-ène-3β, 17β-diol, l'oxydation ou la réduction du stéroïde se produisant sans hydrolyse de l'ester-sulfate [3]. Ce travail démontre une nouvelle séquence du catabolisme du S-D, une hydroxylation en position 16α du sulfate de stéroïde.

Un homme normal de 23 ans reçut par sonde duodénale 8 mg de S-D-$^{35}$S (2 μCi)-$^{3}$H (20μCi)-sel d'ammonium, obtenu en mélangeant du S-D-$^{35}$S synthétisé au laboratoire [3] et du S-D-$^{3}$H (New England Nuclear). Après extraction des 3/4 des premières 24 h d'urine à l'éther-alcool [4], une chromatographie sur florisil a permis l'isolement par élution acétonique d'une fraction $^{3}$H et $^{35}$S. Une chromatographie de partage sur célite dans le système 200 [3] l'a ensuite séparée en deux sous-fractions; la partie initiale de la plus polaire (au 6e volume de rétention) a été rechromatographiée sur célite dans le système isooctane 150-*t*-butanol 500-ammoniaque M 500 et la première vague $^{35}$S et $^{3}$H (au 3e volume de rétention) a été étudiée (tableau I) par chromatographie sur papier.

Tableau I.

*Rapports* $^{3}$H/$^{35}$S *des corps administré et urinaires.*

| | |
|---|---|
| S-D administré | 4,2 |
| S-androstènetriol urinaire : | |
| Chromatographie de partage sur colonne | 5,0 |
| Chromatographie sur papier | 5,5 |
| Chromatographie de partage sur colonne après acétylation | 4,9 |
| S-androsta-5-ène-3β, 17β-diol urinaire | 5,0 |
| S-D urinaire | 5,6 |

Le rapport $^{3}$H/$^{35}$S des métabolites urinaires est supérieur à celui du produit injecté, démontrant une hydrolyse partielle *in vivo* suivie de resulfoconjugaison.

Il s'agissait d'une fraction monosulfate et l'hydrolyse par les enzymes du suc digestif d'*Helix Pomatia* (L.) a permis l'extraction par le dichlorométhane de composés-$^3$H qui ont été ensuite chromatographiés sur célite dans le système isooctane 150-*t*-butanol 350-méthanol 200-eau 300; les 4/5 du $^3$H furent élués dans le 4e volume de rétention. Sur papier, dans les systèmes cyclohexane 1-benzène 2-propanediol et chloroformeformamide, le produit se comportait comme l'androstènetriol (androsta-5-ène-3β, 16α, 17β-triol) (F 269-270°) obtenu par hydrogénation de 3β, 16α-dihydroxy-androsta-5-ène-17-one (5) par le borohydrure de potassium. Deux cristallisations successives ont confirmé la nature radiochimique du composé (tableau II) qui, après acétylation, était chromatographiquement identique au triacétate de l'androstènetriol. Une partie du sulfate-$^{35}$S d'androstènetriol-$^3$H a été acétylé, puis chromatographié sur célite [système 250 (3)], solvolysé, et le produit soluble dans l'acétate d'éthyle a été, après une nouvelle acétylation, identifié au triacétate d'androstènetriol par chromatographie sur papier (ligroïne-propanediol).

TABLEAU II.

*Identification radiochimique de l'androstènetriol-$^3$H du S-androstènetriol-$^{35}$S-$^3$H urinaire.*

| | (c/mn/mg). |
|---|---|
| Androstènetriol isolé après hydrolyse (3 250 c/mn) + 3 mg d'androstènetriol. Activité spécifique théorique | 1080 |
| Cristallisation dans le méthanol aqueux : | |
| Poids des cristaux : 1,8 mg. Activité spécifique | 1000 |
| » eaux mères : 1,2 mg Activité spécifique | 1200 |
| Recristallisation dans un mélange acétate d'éthyle-benzène : | |
| Poids des cristaux 0,6 mg. Activité spécifique | 1040 |

L'identité du S-androstènetriol-$^3$S-$^{35}$H et sa structure de monosulfate au niveau de l'hydroxyl en C 3 furent ainsi établies en même temps. La conversion S-D administré → S-androstènetriol urinaire est $\lesssim$ 1 % et ne représente vraisemblablement qu'une fraction de la conversion réelle.

Entre S-D et S-androstènetriol, plusieurs séquences de réactions sont possibles; il n'est pas certain que le 3-sulfate d'androsta-5-ène-3β, 17β-diol-$^{35}$S-$^3$H soit un intermédiaire bien que sa présence ait été démontrée dans les mêmes urines avec un rapport $^3$H/$^{35}$S égal à celui du S-D et du S-androstènetriol urinaires (tableau II).

La transformation directe S-D → S-androstènetriol a été confirmée dans une autre expérience après injection intraveineuse.

Si la formation d'androstènetriol à partir de D est connue de longtemps (6), la transformation directe S-D → S-androstènetriol permet de mieux comprendre l'importance du S-D circulant chez la mère comme précurseurs de l'œstriol placentaire (7). Un intermédiaire 16α-hydroxylé entre S-D et l'œstriol doit exister, ce que les expériences de Siiteri et Mac Donald (8) ont confirmé en isolant, après injection de D-4-$^{14}$C

et S-D-$^3$H, de l'androstènetriol urinaire dont l'activité spécifique-$^3$H était identique à celle du S-D urinaire et dont le rapport $^3H/^{14}C$ était identique à celui de l'œstriol. Comme cet intermédiaire doit être formé directement à partir de S-D, puisque D est un moins bon précurseur de l'œstriol, la transformation « directe » S-D → S-androstènetriol acquiert une « signification » biologique : le S-androstènetriol peut être biosynthétisé (dans le foie ?) hors du placenta, nos expériences ayant eu lieu chez des hommes; chez la Femme enceinte, il serait transporté jusqu'au placenta, hydrolysé par une sulfatase ([9]), et l'androstènetriol aromatisé en œstriol ([10]). Il est possible que du « côté fœtal » il en soit de même, car les résultats de Bolté et Diczfalusy ([11]) ont montré que le S-D radioactif injecté dans la veine ombilicale était un très actif précurseur de l'œstriol et la 16α-hydroxylation est très effective dans les surrénales et le foie du fœtus [([12]), ([13])].

(*) Séance du 23 mars 1964.

([1]) C. J. MIGEON et J. E. PLAGER, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 767.
([2]) E.-E. BAULIEU, *J. Clin. Endocrinol. Métab.*, 20, 1960, p. 900.
([3]) E.-E. BAULIEU, C. CORPECHOT et R. EMILIOZZI, *Steroids*, 2, 1963, p. 429.
([4]) R. W. H. EDWARDS, A. E. KELLIE et A. P. WADE, *Mem. Soc. Endocrinol.*, 2, 1953, p. 53.
([5]) M. S. Bernstein (Lederle Laboratories, Pearl-River, N. Y.) nous a fourni ce composé.
([6]) H. L. MASON et E. J. KEPLER, *J. Biol. Chem.*, 73, 1947, p. 167.
([7]) E.-E. BAULIEU et F. DRAY, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 23, 1963, p. 1298.
([8]) P. SIITERI et P. MAC DONALD, *Steroids*, 2, 1963, p. 713.
([9]) M. O. PULKKINEN, *Acta Physiol. Scand.*, 52, suppl. n° 180, 1961.
([10]) K. J. RYAN, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2006.
([11]) E. BOLTE et E. DICZFALUSY, *Acta Endocrinol.* (sous presse). Les auteurs nous ont communiqué ces résultats avant publication.
([12]) D. B. VILLEE, L. L. ENGEL, J. M. LORING et C. A. VILLEE, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 354.
([13]) L. L. ENGEL, B. BAGGETT et M. HALLA, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 907.

(*Unité de Recherches sur le Métabolisme moléculaire
et la Physio-pathologie des stéroïdes,
Service de Chimie biologique, Faculté de Médecine,
45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

BIOCHIMIE. — *Sur le mécanisme biochimique de la C-méthylation par la méthionine* [1]. Note (*) de Mme GINETTE JAURÉGUIBERRY, MM. JOHN H. LAW [2], JAMES A. MC CLOSKEY [3] et EDGAR LEDERER, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la C-méthylation conduisant à la biosynthèse de l'acide tuberculostéarique (I *a*) et de l'ergostérol (III). En utilisant la méthionine-$CD_3$ on constate dans les deux cas que deux atomes de deutérium seulement sont transférés avec le carbone du méthyle de la méthionine.

Du Vigneaud et coll. [4] ont montré qu'au cours de la biosynthèse de la choline et de la créatine, le groupe $CD_3$ de la méthionine-$^{14}CD_3$ était transféré sur l'azote en entier.

Alexander et Schwenk [5] ont étudié ce même problème en ce qui concerne la biosynthèse de l'ergostérol, impliquant une C-méthylation sur le carbone 24. Ils ont utilisé une méthionine dont le méthyle était doublement marqué, par $^{14}C$ et le tritium, et ils ont conclu que le groupe méthyle était transféré en entier.

Or, ils n'ont pas tenu compte de l'effet isotopique du tritium et il est facile de calculer que leurs expériences seraient également en accord avec le transfert de deux hydrogènes seulement.

Nous rapportons, en effet, dans la présente Note, la preuve expérimentale qu'au cours de deux différentes réactions de C-méthylation par la méthionine, c'est un groupe $CH_2$ et non un groupe $CH_3$ qui est transféré.

*Biosynthèse de l'acide tuberculostéarique.* — Lennarz et coll. [6] ont montré que dans *Mycobacterium phlei* l'acide tuberculostéarique (méthyl-10 stéarique) (I *a*) est formé par une C-méthylation en présence de méthionine.

Nous avons fait pousser une culture de *M. smegmatis* pendant 14 jours à 37°, en milieu de Sauton, avec de la méthionine-$CD_3$. Après récolte des bacilles et saponification, l'acide tuberculostéarique a été estérifié par le diazométhane et l'ester méthylique (II *b*) isolé par chromatographie en phase gazeuse.

Le spectre de masse montre clairement que deux atomes de deutérium seulement ont été incorporés dans l'acide tuberculostéarique.

Le tuberculostéarate de méthyle authentique ($C_{20}H_{40}O_2$) (I *b*) a un pic moléculaire à *m/e* 312; l'échantillon provenant de *M. phlei* cultivé en présence de méthionine-$CD_3$ (II *b*) a un pic moléculaire à *m/e* 314. Un petit pic à *m/e* 315 est entièrement dû aux isotopes lourds naturels correspondant à l'ion moléculaire.

Les études détaillées de Ryhage et Stenhagen [7] sur la spectrométrie de masse des acides gras et du tuberculostéarate de méthyle en particulier, permettent de localiser le deutérium dans la molécule. La rupture des liaisons des deux côtés de la ramification donne des pics (*m/e* 171,199) (I *b*)

dont la différence de masse est due entièrement au carbone 10 et au méthyle qu'il porte. L'augmentation de cette différence de deux unités de masse (*m/e* 171,201) dans le spectre du composé deutéré (II *b*) montre que les deux atomes de deutérium sont localisés sur le groupement $\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{HC}}}-CH_3$.

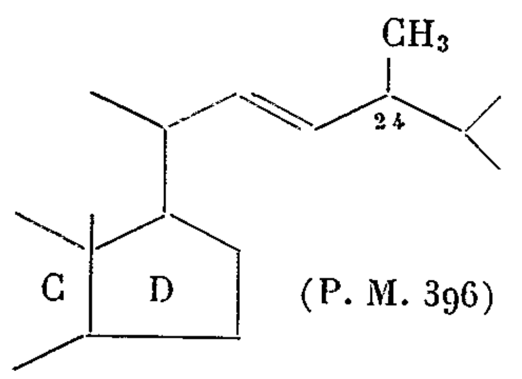
*Biosynthèse de l'ergostérol.* — Nous avons fait pousser une culture de *Neurospora crassa* (souche auxotrophe en méthionine A.T.C.C., n° 10.780) en présence de méthionine-$CD_3$. Après 4 jours, les cellules ont été récoltées, saponifiées et l'ergostérol a été isolé par chromatographie en phase vapeur et soumis ensuite à la spectrométrie de masse.

$$\mathrm{ROOC(CH_2)_8} \overset{171}{\vdots} \mathrm{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}} \overset{}{\vdots}\underset{199}{} \mathrm{(CH_2)_7-CH_3} \qquad \text{(P. M. 312)}$$

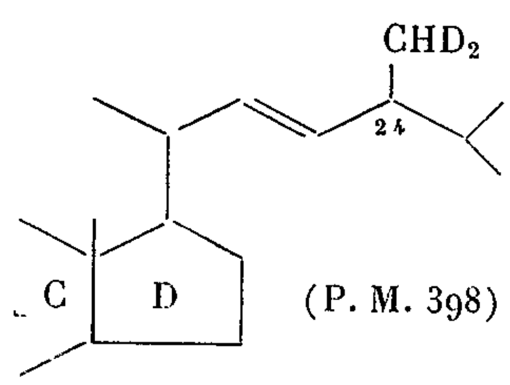
(I) { (*a*) R=H ; (*b*) R=$CH_3$ }

$$\mathrm{ROOC(CH_2)_8} \overset{171}{\vdots} \mathrm{\underset{\underset{CHD_2}{|}}{CH}} \overset{}{\vdots}\underset{201}{} \mathrm{(CH_2)_7-CH_3} \qquad \text{(P. M. 314)}$$

(II) { (*a*) R=H ; (*b*) R=$CH_3$ }




(III)




(IV)

L'ergostérol authentique, $C_{28}H_{44}O$ (III), donne à la spectrométrie de masse un pic moléculaire à *m/e* 396 et un pic intense à *m/e* 253, correspondant à une perte d'eau et de la chaîne latérale.

L'ergostérol isolé de *N. crassa*, après incubation avec la méthionine-$CD_3$ (IV), donne un pic moléculaire à *m/e* 398 et le pic à *m/e* 253 inchangé : ceci montre que les deux unités de masse supplémentaires se trouvent bien dans la chaîne latérale ([8]).

*Discussion.* — Comment expliquer le transfert de deux hydrogènes seulement ? Plusieurs possibilités doivent être examinées :

1° Le groupement $-CD_3$ de la méthionine échangerait son deutérium partiellement contre l'hydrogène de l'eau, surtout sous sa forme activée, la S-adénosyl-méthionine. Cette possibilité paraît peu probable, puisque Du Vigneaud et coll. ([4]) ont montré la stabilité du groupement $-CD_3$

dans les conditions de la N-méthylation. De plus, il serait bien étonnant qu'un seul des atomes de deutérium soit échangé de cette manière.

2° La méthionine n'est pas le précurseur immédiat, mais le méthylène-tétrahydrofolate. Ceci semble peu probable car, d'une part, Kisliuk [9] a montré que la réaction méthylène-tétrahydrofolate → méthionine est irréversible, et d'autre part, Alexander et Schwenk [5] et Parks [10] ont montré que la méthionine — et encore plus la S-adénosyl méthionine — sont les donateurs de méthyle les plus efficaces.

3° Un dérivé cyclopropanoïque serait le précurseur du dérivé méthylé. Cette hypothèse nous paraît très attrayante, d'autant plus qu'un analogue cyclopropanoïque de l'acide tuberculostéarique, l'acide lactobacillique, existe [11].

Des expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse. D'autres possibilités seront discutées plus tard [12].

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention des National Institutes of Health (U. S. Public Health Service), Grant AI-02838 et d'une subvention du Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay, destinée à faciliter l'achat de molécules marquées.

(2) Titulaire d'un U. S. Public Health Service career program award, No. GM 8521.

(3) Titulaire d'un « postdoctoral fellowship », National Institutes of Health, (U. S. Public Health Service), 1963-1964.

(4) V. Du Vigneaud, J. R. Rachele et A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5131.

(5) G. J. Alexander et E. Schwenk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4555.

(6) J. W. Lennarz, G. Scheuerbrandt et K. Bloch, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 664.

(7) R. Ryhage et E. Stenhagen, *Arkiv Kemi*, 15, 1960, p. 291; *J. Lipid Research*, 1, 1960, p. 361.

(8) Un petit pic à *m/e* 399 est uniquement dû aux isotopes lourds naturels correspondant à l'ion moléculaire.

(9) R. L. Kisliuk, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 397.

(10) L. W. Parks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2023.

(11) K. Hofmann et T. Y. Liu, *Biochim. Biophys. Acta*, 37, 1960, p. 364; S. Pohl, J. H. Law et R. Ryhage, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 583.

(12) E. Lederer, *Biochem. J.*, 1964 (sous presse).

*(Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)*

BIOCHIMIE. — *Électrophorèse sur papier de l'hémolymphe de vers à soie soumis à diverses expériences. Modifications des protéinogrammes.* Note (*) de MM. **Michel Lamy**, **Jacques Lahargue** et **Jean-Jacques Bounhiol**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Note précédente (1961) ([1]), nous avons suivi par électrophorèse sur papier les variations des protéines de l'hémolymphe de *Bombyx mori* au cours de son cycle biologique normal. Certaines conditions particulières pouvant perturber ce cycle, il était intéressant de rechercher s'il en résultait des modifications des protéinogrammes.

Rappelons qu'au cours du cycle biologique normal, nous avions mis en évidence les faits suivants :

— Quatre fractions protéiques $b_0$, $b_1$, $b_2$ et $b_3$ sont visibles au début du dernier âge larvaire, c'est-à-dire après la dernière mue (D. M.);

— L'apparition de $b_x$, puis le dédoublement en $b_1$ — $b'_1$ de la fraction $b_1$, se produisent au cours de ce même stade et avant le filage;

— Au moment du filage $b_3$ est très importante et il apparaît une nouvelle fraction $b_4$;

— Au cours de la prénymphose $b_3$ diminue et les sept constituants sont présents (comme l'indique l'électrophorégramme I de la planche interprétative). Chez la nymphe l'ensemble $b_1$ — $b'_1$, $b_2$ et $b_x$ domine alors que, $b_3$ et $b_4$ sont difficilement visibles;

— Chez le papillon, une fraction lente à émigrer $b_a$ est fortement concentrée et accompagnée de cinq constituants. Ces fractions persistent durant la survie du papillon.

L'étude de l'hémolymphe de vers placés dans les conditions particulières, nous a permis de faire les observations suivantes :

1. Quand les vers sont mis à jeun en période d'alimentation indispensable (4 jours après D. M.), ils meurent dans cet état et l'étude de l'hémolymphe de ces chenilles en survie montre que le sang des jeûneurs est qualitativement celui des animaux normalement nourris, mais quantitativement insuffisant : on constante que la fraction de très faible densité $b_0$ tend à disparaître et que la densité de $b_3$ diminue graduellement (Élec. II).

Lorsque la mise à jeun est faite un peu plus tard (5 jours après D. M.), un blocage physiologique peut se produire : les animaux peuvent rester chenilles comme dans le cas précédent, leur hémolymphe demeurant typique d'une chenille de 5 jours; ou bien peuvent filer et donner des nymphes déficientes qui ne seront jamais imago : l'hémolymphe de ces nymphes est identique à celle d'un ver au filage (Élec. III).

2. Les opérations telles que ligature tête/$th_1$, ou décérébration, pratiquées sur des chenilles ayant filé une quantité suffisante de soie, de même que la décérébration d'une très jeune nymphe, n'empêchent pas la réalisation

de la mue imaginale. L'hémolymphe de ces nymphes, potentiellement imagos, est tout à fait comparable à celle des nymphes normales (Élec. V).

3. Au contraire, le sang d'animaux ayant subi des interventions les empêchant de se métamorphoser, présente des anomalies dignes d'attention :

*a.* par ligature entre $th_3/abd_1$ aussitôt après la dernière défécation larvaire (d. d.) la partie antérieure se nymphose alors que la partie posté-

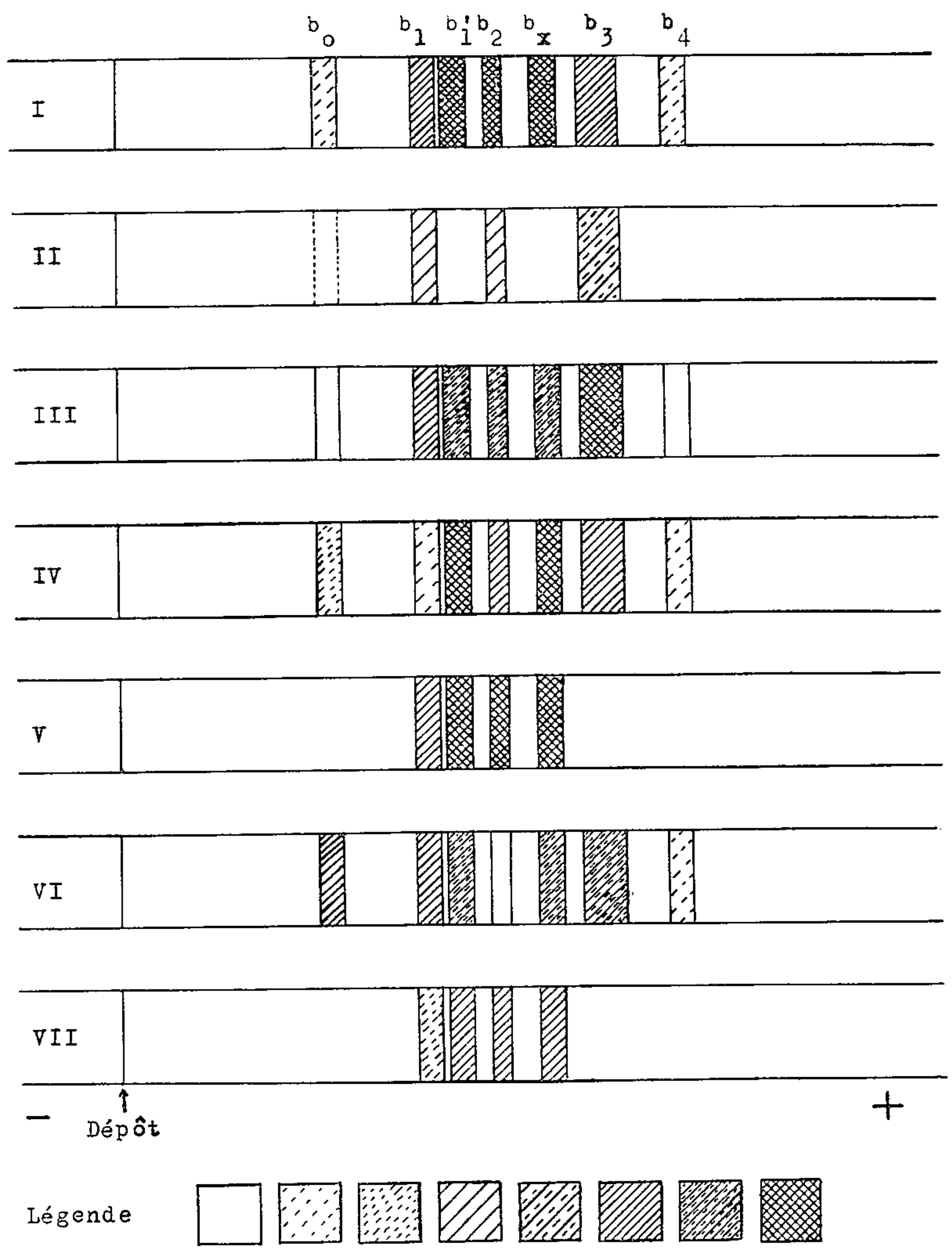



Schéma des protéinogrammes.

Les différentes hachures représentent les variations de concentration des protéines et sont placées, dans la légende ci-dessus, dans l'ordre croissant.

rieure reste à l'état de chenille. Le sang de cette partie postérieure, empêchée de se nymphoser, reste celui d'une chenille (Élec. VI);

*b.* par ligature entre tête-$th_1$ ou par décérébration de chenilles avant la d. d., on obtient des nymphes (acéphales ou sans cerveau) qui ne sont pas capables de devenir papillon : dans un cas comme dans l'autre, le sang

de ces nymphes a les propriétés de l'hémolymphe larvaire, de prénymphe (Élec. IV). Autrement dit, l'aspect extérieur (les transformations tégumentaires) précèdent l'état protéique humoral, ce qui s'explique : cette anticipation tégumentaire est peut-être due à des substances actives, non détectables et qui s'épuisent rapidement. Ces substances sont probablement de petites quantités d'hormone prothoracique (produit non protéique selon Karlson) qui ont été sécrétées sous l'influence des stimulines cérébroïdiennes émises avant la ligature. Ces stimulines sont déjà présentes en quantité suffisante, mais neutralisées par la soie ou ses précurseurs, en rétention. En effet, si après décérébration au début du filage (stade « haubans »), les vers subissent l'extraction mécanique de la soie, ils deviennent papillon (J. Lahargue, 1961) (2).

La formule protéique sanguine de la nymphe a donc une valeur prospective; le sang de nymphes normales indique déjà, par sa composition en protéines, les transformations préparant la mue imaginale;

*c.* exception remarquable : par une couple de ligatures convenablement espacées et posées peu après la d. d., on obtient les curieux monstres appelés N-O-N (J.-J. Bounhiol, 1943) (3), parce que seules les extrémités deviennent nymphes. Or, la portion intermédiaire centrale, qui reste chenille, a cependant la formule électrophorétique d'une nymphe (Élec. VII). Ici, c'est la protéinémie qui est en avance sur la morphogenèse qui paraît inhibée par un facteur à préciser déjà envisagé en 1944 (J.-J. Bounhiol) (4).

*Conclusion.* — L'utilisation de l'électrophorèse en pathologie animale expérimentale nous paraît être utile pour mieux comprendre ce qui se passe dans l'intimité de l'Insecte. L'hémolymphe traduit bien les variations physiologiques, mais l'état protéique humoral ne représente qu'une partie des transformations qui se produisent dans le sang, d'où des discordances apparentes entre la protéinémie et la morphogenèse, que de nouvelles analyses pourront peut-être expliquer.

(*) Séance du 16 mars 1964.
(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3112.
(2) *P. V. des Séances de la Soc. des Sc. Phys. et Nat. de Bordeaux*, 1961-1962, p. 36.
(3) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 203.
(4) *C. R. Soc. Biol.*, 139, 1945, p. 842.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Nouveaux dérivés de l'acide salicylique.* Note (*) de Mme **Germaine Thuillier** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

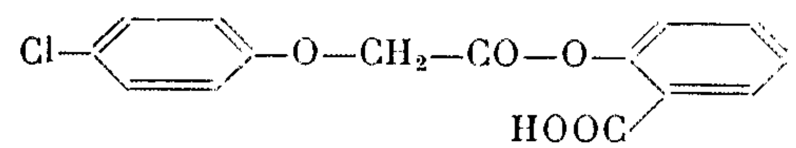
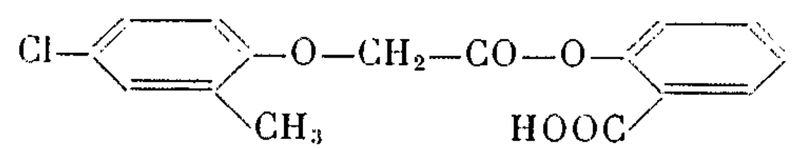
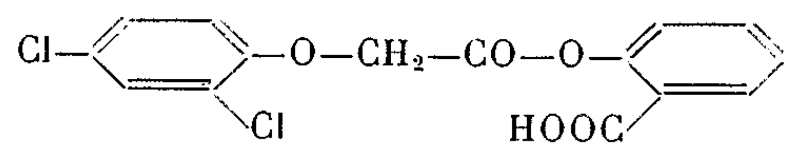
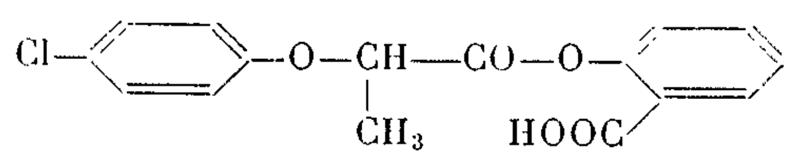
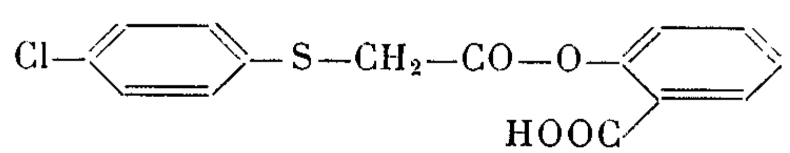
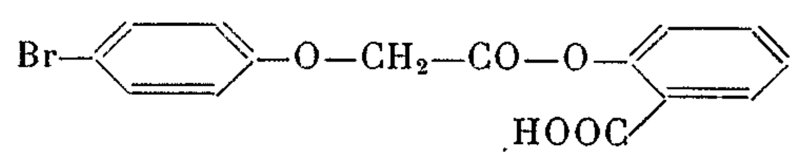
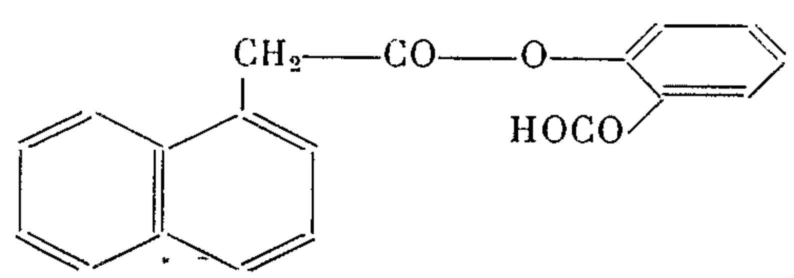
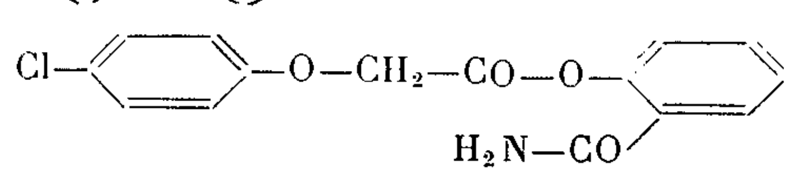
Préparation de dérivés de l'acide salicylique dont le groupement phénolique est estérifié par des acides agissant comme régulateurs de croissance des végétaux.

Le degré d'activité biologique des dérivés de l'acide salicylique paraît lié à la rapidité d'établissement d'une dose efficace dans les tissus ([1]). Dans le but d'accroître leur tropisme vers le système nerveux et de faciliter leur pénétration dans le tissu cérébral, nous avons préparé quelques dérivés de l'acide salicylique en estérifiant le groupement phénolique par des acides doués de propriétés auxiniques.

En effet, récemment J. Nickel, U. Breyer, B. Claver et G. Quadbeck ([2]) ont montré qu'un ester basique d'un acide auxinique, la « centrophénoxine » ou ester diméthylaminoéthylique de l'acide *p*-chlorophénoxyacétique, préparé par nous en 1959 ([3]), augmentait le transfert du glucose du sang vers le tissu cérébral.

La préparation des esters phénoliques de l'acide salicylique a été réalisée d'après les méthodes classiques : des quantités équimoléculaires d'acide salicylique et de chlorure d'acide sont chauffées à une température maintenue à 90° jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction peut également être conduite en présence d'accepteurs de l'acide chlorhydrique, tels que la pyridine et la triméthylamine, la diméthylaniline dans l'acétone. Pour préparer le salicylamide O-*p*-chlorophénoxyacétylé (composé n° 8), on a traité l'acide *p*-chlorophénoxyacétylsalicylique par le chlorure de thionyle en présence de pyridine et l'on a transformé le chlorure d'acide ainsi obtenu en amide par l'action de l'ammoniac gazeux en milieu éthéré.

La vitesse d'hydrolyse des composés préparés a été comparée en milieu alcalin à celle de l'aspirine et trouvée légèrement supérieure à cette dernière. La méthode utilisée, décrite par Lespagnol ([4]), est basée sur un dosage acidimétrique : on détermine, en fonction du temps, l'excès de soude nécessaire pour neutraliser la solution. L'étude pharmacologique ([5]) a permis de mettre en évidence par rapport à l'aspirine une apparition beaucoup plus rapide de l'activité analgésique des composés 1, 7 et 8, confirmant ainsi notre hypothèse.

| N° | Formule. | Formule brute. | F (°C). | Analyse. C % th. | C % tr. | H % th. | H % tr. | N % th. | N % tr. | S % th. | S % tr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... |  | $C_{15}H_{11}O_5Cl$ | 164 | 58,71 | 58,85 | 3,58 | 3,59 | – | – | – | – |
| 2... |  | $C_{16}H_{13}O_5Cl$ | 151 | 59,93 | 59,99 | 4,05 | 4,25 | – | – | – | – |
| 3... |  | $C_{15}H_{10}O_5Cl_2$ | 193 | 52,78 | 52,78 | 2,93 | 3,08 | – | – | – | – |
| 4... |  | $C_{16}H_{13}O_5Cl$ | 175 | 59,93 | 60,00 | 4,05 | 4,01 | – | – | – | – |
| 5... |  | $C_{15}H_{11}O_4ClS$ | 127 | 55,81 | 55,65 | 3,41 | 3,47 | – | – | 9,94 | 9,89 |
| 6... |  | $C_{15}H_{11}O_5Br$ | 165 | 51,28 | 50,70 | 3,13 | 3,16 | – | – | – | – |
| 7... |  | $C_{19}H_{14}O_4$ | 161 | 74,51 | 74,29 | 4,57 | 4,73 | – | – | – | – |
| 8... |  | $C_{15}H_{12}O_4NCl$ | 194 | 58,91 | 58,72 | 3,93 | 4,14 | 4,58 | 4,51 | – | – |

(*) Séance du 9 mars 1964.
(1) H. P. KAUFMANN, *Médicaments de synthèse*, Masson, Paris, 1957, p. 75.
(2) J. NICKEL, U. BREYER, B. CLAVER et G. QUADBECK, *Arzneimitteln Forschung*, 1963, p. 881-884.
(3) G. THUILLIER, P. RUMPF et J. THUILLIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2081.
(4) A. LESPAGNOL, G. BIZARD, A. ROBELET et F. DEVILLERS, *Thérapie*, 18, 1963, p. 155-169.
(5) G. THUILLIER, P. RUMPF et J. E. THUILLIER, Brevets français, nos provisoires : 931.922 (18 avril 1963) et 963.200 (10 février 1964), Centre National de la Recherche Scientifique et Institut National d'Hygiène.

*(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)*

HÉMATOLOGIE. — *Les ribosomes et les ponctuations basophiles des erythrocytes dans l'intoxication par le plomb.* Note (*) de M. **Wallace N. Jensen** et Mlle **Giuliana Moreno**, présentée par M. Albert Policard.

Les ponctuations basophiles cellulaires dans les intoxications par le plomb sont formées de ribosomes agglutinés. Elles ne préexistent pas dans la cellule, mais apparaissent au cours de différentes manipulations. Il semble que le nombre de monoribosomes augmente considérablement au dépens de celui des polyribosomes.

La présence dans le sang circulant d'hématies à ponctuations basophiles est une manifestation caractéristique du saturnisme. Les travaux de Dustin [1], confirmés par Sano [2], ont montré que ces ponctuations basophiles des érythrocytes de saturnins étaient composées de ribonucléoprotéines. L'examen en contraste de phase a fait penser à Sano que les ponctuations basophiles correspondaient à l'agrégation de ribonucléprotéines autour des mitochondries [2].

Actuellement de nouvelles techniques permettent une bonne mise en évidence de la structure des ribosomes au microscope électronique [3]. Elles ont montré que le réseau des réticulocytes coloré par le bleu de Crésyl, était dû à la précipitation des ribosomes [4]. Nous avons donc été amenés à reprendre l'étude des ponctuations basophiles après coloration vitale et après inclusion dans l'épon dans des conditions bien définies.

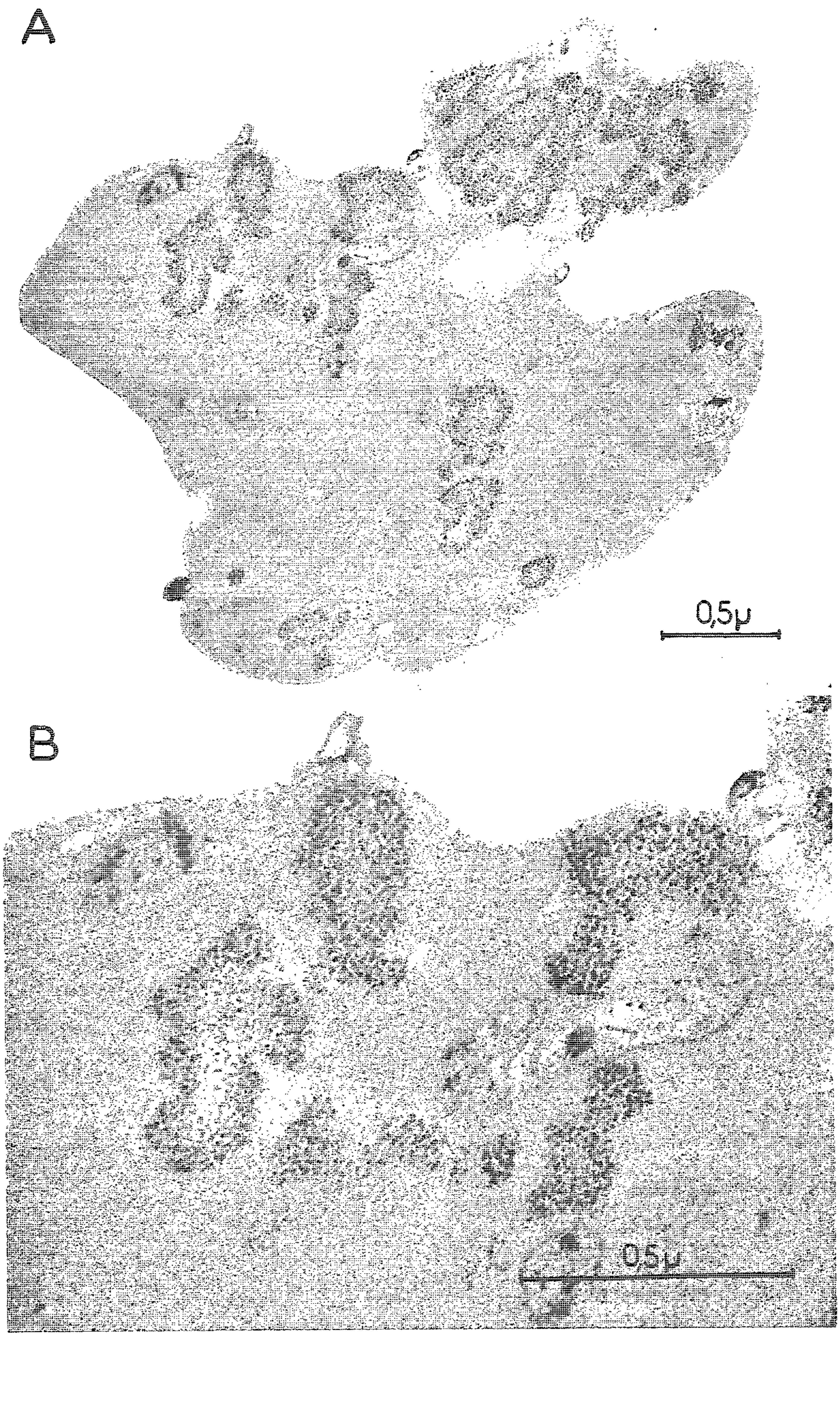
*Techniques.* — Des rats, des cobayes et des lapins ont été intoxiqués pendant trois semaines par de l'acétate de plomb (200 à 300 mg/kg). L'examen du sang à l'état frais, en contraste de phase, en ultraviolet à 2 650 et 4 150 Å n'a pas montré l'existence de ponctuations alors que l'examen sur frottis en décelait de 5 à 30 % des érythrocytes. Nous avons constaté que les ponctuations pouvaient apparaître *in vitro* en ajoutant du bleu de méthylène « Nouveau » (National Aniline Division, Allied Chemical and Dye Corporation) [5] à la concentration de 1 pour 4 000 à 1 pour 16 000. Dans ces conditions, il devenait possible d'examiner ces cellules au microscope électronique.

*Résultats.* — Dans les érythrocytes non colorés des animaux saturnins on trouve un pourcentage de monoribosomes beaucoup plus grand que

Explication de la Planche.

A. Aspect au microscope électronique d'un érythrocyte à ponctuations basophiles : les ribosomes ont été précipités par le bleu de méthylène « Nouveau ». (G × 42 800.)

B. Détail de la même cellule (G × 104 200). Les ponctuations basophiles montrent les agrégats de ribosomes. Les mitochondries anormales contiennent entre leurs crêtes des dépôts ferrugineux.


A
0,5μ
B
0,5μ

la normale. Ces observations peuvent être mises en parallèle avec celles de Rifkind et coll. ([6]), qui ont montré que le nombre de polyribosomes décroissait au cours de la maturation à l'état normal, alors que celui des monoribosomes augmentait.

Dans les érythrocytes de saturnins colorés vitalement et examinés au microscope électronique, on constate que les ponctuations basophiles sont formées d'agglomérats de ribosomes (*fig.* 1, A et B). L'association de mitochondries et de dépôts de fer à ces agglomérats est fortuite. Ces images rappellent celles des réticulocytes tout en étant assez différentes par l'aspect arrondi des agrégats de ribosomes. Cet aspect particulier suggère également l'existence d'une altération spéciale de ces organites.

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) P. Dustin, *Archives de Biologie*, 55, 1943, p. 285.
([2]) S. Sano, *Acta Scholæ Medicinalis Universitatis*, Kyoto, 35, 1958, p. 149 et 158.
([3]) E. S. Reynolds, *J. Cell Biol.*, 17, 1963, p. 208.
([4]) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Nouv. Rev. Franç. Hémat.*, 4, 1964, p. 77.
([5]) G. Brecher, *Amer. J. Clin. Path.*, 19, 1949, p. 895.
([6]) R. A. Rifkind, D. Danon et P. A. Marks, *J. Cell Biol.* (sous presse).

*(Centre National de Transfusion Sanguine, Service du Docteur Bessis, Paris.)*

IMMUNOLOGIE. — *Mécanisme de synthèse des anticorps. Phase de préparation non spécifique des cellules devenant compétentes.* Note (*) de M. **Alain Paraf** et Mme **Anne Moraillon**, présentée par M. Clément Bressou.

Après des injections répétées d'adjuvant, une seule inoculation d'antigène provoque une réponse immunitaire comparable à une réponse secondaire.

La réponse immunitaire primaire peut être qualitativement différente en fonction de la dose d'antigène inoculée, ainsi que l'ont montré Svehag et Mandel [(6), (7)] avec le virus de la poliomyélite :

— de faibles doses font apparaître dès les premières heures de la stimulation uniquement des macroglobulines 19 S qui disparaissent rapidement;

— de fortes doses suscitent l'apparition de 19 S pendant les quatre premiers jours, puis des anticorps ayant les propriétés des 7 S $\gamma$-globulines qui persistent pendant des mois chez l'animal inoculé.

L'étude de l'action des adjuvants nous a permis de préciser certaines conditions de la synthèse des anticorps antisérumalbumine humaine (SAH) qui sont titrés par hémagglutination passive selon la technique de Boyden (1) modifiée par Stavitsky (5). Nous n'avons pas cherché à identifier les caractères physiques des anticorps ainsi titrés (4), sauf au cours d'une expérimentation.

*Protocole d'expérimentation.* — Lot A : 15 lapins recoivent par voie intra-dermique 10 mg de SAH, sous le volume de 2 ml.

Lot B : 15 lapins reçoivent par voie intra-dermique 4 ml de l'adjuvant de Freund émulsionné dans du sérum physiologique, et 10 jours plus tard, 10 mg de SAH sous le volume de 2 ml.

Lot C : 10 lapins reçoivent par voie intra-dermique 10 mg de SAH mélangés à l'adjuvant de Freund sous le volume de 4 ml.

Lot D : 5 lapins reçoivent par voie intra-dermique 4 ml d'adjuvant de Freund à deux reprises à trois mois d'intervalle, puis, deux mois après la dernière inoculation, une injection intra-dermique de 10 mg de SAH sous le volume de 2 ml.

Lot E : 5 lapins reçoivent par voie intra-dermique 4 ml d'adjuvant de Freund émulsionné dans du sérum physiologique à trois reprises à 10 jours d'intervalle, et 10 jours après la dernière inoculation, une injection intra-dermique de SAH sous le volume de 2 ml.

*Résultats.* — La figure 1 représente les courbes des titres des anticorps sériques exprimés par le logarithme de l'inverse de la dilution.

Les courbes B et D se superposent.

*La courbe* A, montre que la stimulation antigénique de la SAH seule est faible :

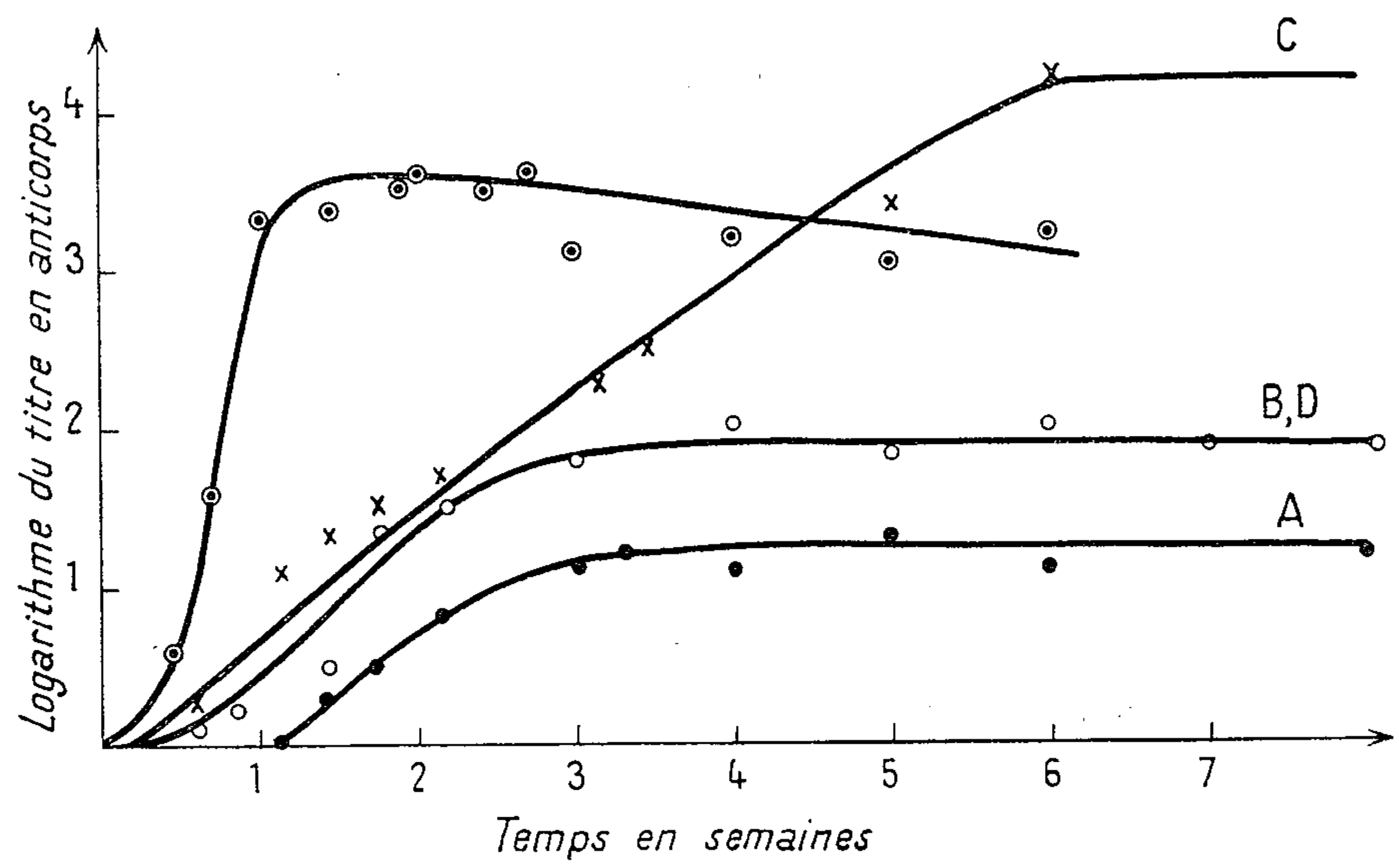
— phase de latence d'une durée de 8 jours;

— phase exponentielle d'une durée de 10 jours, et plateau correspondant en moyenne à une hémagglutination positive avec le sérum dilué au 1/10 (certains animaux n'ont pas présenté d'anticorps décelables).

*La courbe* B, indique que l'adjuvant de Freund inoculé avant la SAH augmente l'action antigénique de façon notable :

— phase de latence plus courte (6 jours).

— phase exponentielle plus longue (15 jours), et plateau plus élevé (1/100, tous les lapins ont des anticorps sériques décelables). Des résultats comparables ont été obtenus en utilisant comme adjuvants la saponine ou l'alumine.




*La courbe* C, nous montre que lorsque l'antigène est mélangé à l'adjuvant de Freund, la stimulation antigénique est beaucoup plus intense.

*La courbe* D, se superpose à la courbe B, ce qui indique que l'adjuvant inoculé longtemps avant l'antigène est susceptible d'augmenter la stimulation antigénique.

*La courbe* E, obtenue chez les lapins qui ont subi une forte « préparation » par l'adjuvant de Freund, permet de préciser certains points importants si l'on examine les résultats obtenus chez chaque individu (tableau I :

TABLEAU I.

| Lapins n° | Avant S. A. H | Jours. 3e. | 5e. | 7e. | 10e. | 13e. | 14e. | 17e. | 19e. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 301 | 0 | 0 | 0 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 100 |
| 302 | 0 | 0 | 0 | 100 | $10^3$ | $10^3$ | 200 | $10^3$ | $10^3$ |
| 303 | 0 | 0 | $10^3$ | $2\,10^4$ | $10^4$ | $2\,10^4$ | $2\,10^4$ | $2\,10^4$ | $5\,10^4$ |
| 305 | 0 | 0 | 0 | $10^3$ | $10^3$ | $10^3$ | $10^4$ | $10^3$ | $10^3$ |
| 317 | 0 | $10^3$ | $10^5$ | $2\,10^5$ | $5\,10^4$ | $10^5$ | $2\,10^5$ | $10^5$ | $2\,10^5$ |
| Moyennes logarithmiques | 0 | 0,6 | 1,6 | 3,3 | 3,4 | 3,5 | 3,6 | 3,5 | 3,6 |

les nombres représentent l'inverse de la dilution limite de sérum pour laquelle l'hémagglutination passive est positive).

1° La phase de latence est très réduite (2 à 4 jours), et nous pensons qu'en augmentant la sensibilité de nos tests, nous pourrons démontrer qu'elle n'est que de quelques heures ([6]).

2° La phase dite exponentielle n'a plus ce caractère, car chez tous les animaux on passe du 0 au titre maximal en moins de 2 jours (nos 301, 305) ou moins de 4 jours (nos 302, 303, 317).

3° Le plateau obtenu entre le 5e et le 7e jour est proche de celui observé chez les lapins du lot C, et chez les animaux subissant une inoculation de rappel ([4]).

4° La réaction d'hémagglutination passive a été réalisée à partir du 14e jour sur les sérums préalablement traités par le β-mercaptoéthanol : les titres obtenus étaient identiques à ceux observés sans le traitement, et l'on peut donc penser que les anticorps produits sont de type 7 S.

*Chez ces animaux, l'antigène suscite donc une réaction primaire identique à une réaction seconde.*

L'adjuvant de Freund met l'animal dans un état réactionnel apparemment identique à celui d'un lapin préalablement immunisé. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer le mécanisme de cette action :

— ou bien l'adjuvant augmente beaucoup le nombre des cellules capables de synthétiser l'anticorps;

— ou bien l'adjuvant excite considérablement la capacité de synthèse des cellules immunologiquement compétentes. Cette seconde action pourrait s'exercer à l'un des quatre stades vraisemblables de la synthèse des anticorps : adsorption de l'antigène, pénétration de l'antigène, formation du système enzymatique permettant la synthèse des anticorps, synthèse effective des anticorps.

Il est peu vraisemblable que l'adjuvant intervienne sur l'adsorption (qui est un phénomène non spécifique présent à tout moment pour chaque cellule). Trois hypothèses peuvent alors être envisagées :

— 1° La perméation cellulaire étant augmentée (à l'égard de n'importe quel antigène), la pinocytose est plus rapide et plus intense.

— 2° Le système inducteur de la γ-globuline spécifique est activé.

— 3° La synthèse des γ-globulines est augmentée, puis orientée par la présence de l'antigène. Nos préférences vont actuellement à la première de ces hypothèses.

Les différences entre les courbes B et C s'expliquent par le fait que l'antigène devient facteur limitant plutôt chez les animaux du groupe B que chez ceux du groupe C. Ce facteur limitant ne s'exerçant pas chez les lapins du groupe E, on est conduit à penser que le facteur « multiplication cellulaire » consiste en une *action durable* révélée chez les animaux

des groupes B, C et D, tandis que le facteur « perméation cellulaire » est *transitoire*, n'atteignant sa pleine expression qu'au delà du 10e jour (lot B) et ayant disparu après le deuxième mois (lot D), puisque la réactivité des lapins des lots B et D est faible.

Cette action sur la perméation cellulaire correspondrait à l'« adjuvanticité » définie par Dresser (2).

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) S. V. Boyden, *J. Exp. Medi.*, 93, 1951, p. 107.
(2) D. W. Dresser, *Immunol.*, 5, 1962, p. 378.
(3) N. K. Jerne, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 41, 1955, p. 849.
(4) A. Paraf, M. Fougereau, A. Moraillon et J. J. Metzger, *Studies on the modifications brought in the antibody synthesis by the adjuvants :* I. *Primary and secondary antibody response in rabbits* (sous presse).
(5) A. B. Stavitsky, *J. Immunol.*, 72, 1954, p. 360.
(6) S. E. Svehag et B. Mandel, *J. Exp. Med.*, 119, 1964, p. 1.
(7) S. E. Svehag et B. Mandel, *J. Exp. Med.*, 119, 1964, p. 21.

(*I.N.R.A. Laboratoire de Virologie et d'Immunologie, Thiverval-Grignon, S.-et-O.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 6 AVRIL 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

---

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie que la *Table générale des Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. Auteurs*, Tomes 212 à 241 (1941 à 1955), est en distribution au Secrétariat.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

— Archive for Rational Mechanics and Analysis : *La mécanique rationnelle sur un espace à trois dimensions dans un espace Riemannien à quatre dimensions*, par Jean Loiseau (tirage à part).

## PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à l'une des chaires de Physique générale dans ses rapports avec l'industrie, vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers, pour la première ligne, M. **André Fournier** obtient 37 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. **Jean Crabol** obtient 35 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

L'Académie décide de ne pas présenter un candidat en troisième ligne.

En conséquence, la liste présentée à M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** comprendra :

*En première ligne*.............. M. **André Fournier**
*En seconde ligne*............... M. **Jean Crabol**

La séance est levée à 16 heures.

L. B.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

## ALGÈBRE. — *Anneaux et modules de largeur finie.*

Note (*) de Mlle **Marie-Paule Brameret**, présentée par M. René Garnier.

Nous démontrons quelques propriétés d'une classe d'anneaux qui contient la classe des anneaux artiniens et celle des anneaux de valuation.

Tous les anneaux considérés sont supposés posséder un élément unité; tous les modules sont unitaires.

Définition. — Soient A un anneau et M un A-module à gauche; nous dirons que la *largeur de* M *est finie* s'il existe un nombre entier positif $m$ tel que, dans chaque système de $m+1$ éléments de M, on puisse trouver un élément qui soit contenu dans le sous-module de M engendré par les $m$ autres; le plus petit des entiers $m$ sera appelé la largeur de M. Nous dirons que la largeur droite (resp. gauche) de A est finie, si la largeur du module $A_d$ (resp. $A_g$) est finie.

La largeur d'un anneau de valuation d'un corps commutatif est égale à 1.

Soient A un anneau et M un A-module à gauche; si la longueur de M est finie, la largeur de M est finie et est inférieure à sa longueur.

Soient A un anneau, M un A-module à gauche et N un sous-module de M; si la largeur du module M est égale à $n$, les largeurs des modules N et M/N sont inférieures à $n$; si les largeurs des modules N et M/N sont finies et sont respectivement égales à $n$ et $m$, la largeur de M est finie et est inférieure à $nm+n+m$.

Un anneau A est dit *local* s'il ne possède qu'un idéal à gauche maximal; cet idéal est alors le radical (de Jacobson) de A et tout élément de A qui n'appartient pas au radical est inversible.

Théorème 1. — *Soient* A *un anneau local,* M *un* A-*module à gauche et* N *un sous-module de* M; *si les largeurs des modules* M/N *et* N *sont finies et respectivement égales à m et à n, la largeur du module* M *est finie et est inférieure à* $m+n$.

Soient $x_1, x_2, \ldots, x_m, x_{m+1}, \ldots, x_{m+n+1}$ des éléments différents de M. Posons $S_1 = \{x_1, x_2, \ldots, x_{m+1}\}$. Il existe un indice $i_1$ ($1 \leq i_1 \leq m+1$), pour lequel on a $x_{i_1} - y_{i_1} \in N$, où $y_{i_1}$ est une combinaison linéaire, à coefficients dans A, des $x_j \in S_1$, $x_j \neq x_{i_1}$. Supposons qu'on ait défini $S_j$ et $x_{i_j}$, pour $j$ compris entre 1 et $n+1$. On posera $S_{j+1} = \{x_{n+j+1}\} \cup \{S_j - \{x_{i_j}\}\}$, où $S_j - \{x_{i_j}\}$ désigne le complémentaire de $x_{i_j}$ dans $S_j$. Il existe un élément $x_{i_{j+1}}$ de $S_{j+1}$ et une combinaison linéaire, à coefficients dans A, des

éléments de $S_{j+1} - \{x_{i_{j+1}}\}$ pour lesquels on a $x_{i_{j+1}} - y_{i_{j+1}} \in N$. Puisque $n$ est la largeur de N, l'un des éléments $x_{i_k} - y_{i_k}$ ($k = 1, \ldots, n+1$), est contenu dans le module engendré par les $n$ autres; parmi ces éléments, soit $x_{i_j} - y_{i_j}$ celui dont l'indice est le plus petit. On a

$$x_{i_j} = y_{i_j} + \sum_{k \neq j} a_k (x_{i_k} - y_{i_k}), \qquad \text{où} \quad a_k \in A. \tag{1}$$

Si $j = 1$, le théorème est démontré, car $x_{i_1}$ n'apparaît pas au second membre de l'égalité (1). Si $j \neq 1$, il résulte du choix de $j$, que les éléments $a_1, \ldots, a_{j-1}$ appartiennent au radical de A. Si $x_{i_j}$ apparaît dans les combinaisons linéaires $a_1 y_{i_1}, \ldots, a_{j-1} y_{i_{j-1}}$, les coefficients de $x_{i_j}$, dans ces combinaisons linéaires, appartiennent au radical de A. Posons

$$a_s y_{i_s} = d_s x_{i_j} + c_s z_{i_s} \qquad (\text{où } d_s \text{ et } c_s \in A, \text{ pour } s = 1, \ldots, j-1).$$

Alors, $(1 - d_1 - \ldots - d_{j-1})\, x_{i_j}$ et, par suite, appartiennent au sous-module de M engendré par $\{\{x_1, \ldots, x_{n+m+1}\} - \{x_{i_j}\}\}$.

Corollaire. — *Soit* A *un anneau local dont la largeur gauche est égale à n. Si* M *est un* A-*module à gauche libre de dimension m, la largeur de* M *est égale à nm. Si* M *est un module de type fini et si m est le nombre minimal d'un système de générateurs de* M, *la largeur de* M *est finie et est inférieure à nm.*

Théorème 2. — *Soit* A *un anneau local dont le radical* N *est nilpotent. Si* M *est un* A-*module à gauche de largeur finie, la longueur de* M *est finie.*

D'après la proposition 12, § 6, n° 5 de [1], il suffit de prouver que M est artinien. Soit $h$ l'ordre de nilpotence de N; si $h = 1$, le théorème est évident. Supposons que $h \neq 1$ et que le théorème soit démontré pour $h - 1$. Le $A/N^{h-1}$-module $M/N^{h-1}M$ est artinien; il suffit donc de prouver que le A-module $M_1 = N^{h-1}M$ est artinien. Soit $n$ la largeur de M et soit $P_1 \supset P_2 \supset \ldots \supset P_{n+1}$, une chaîne strictement décroissante de sous-modules de $M_1$. Soient $x_i \in P_i$, $x_i \notin P_{i+1}$, pour $i = 1, \ldots, n$. Si $x_{n+1} \in P_{n+1}$, soit $j$ le plus petit des indices $1, 2, \ldots, n+1$, pour lequel on a

$$x_j = \sum_{i \neq j} a_i x_i, \qquad \text{où} \quad a_i \in A.$$

Alors $j \neq 1$ et, d'après le choix de $j$, les éléments $a_1, \ldots, a_{j-1}$ appartiennent à N. Donc $\sum_{k=1}^{j=1} a_k x_k = 0$; il en résulte que $j = n + 1$ et que $x_{n+1} = 0$. Donc $P_{n+1} = (0)$.

Corollaire. — *Un anneau* A *commutatif dont la largeur est égale à n et dont le radical est nilpotent est artinien.*

Le nombre des idéaux maximaux de A est inférieur à $n$; puisque le radical de A est nilpotent, A est une somme directe finie d'anneaux locaux,

de largeur finie, dont le radical est nilpotent. D'après le théorème 2, A est artinien.

THÉORÈME 3. — *Soient* A *un anneau,* M *un* A-*module à gauche et* $P_1 \supset P_2 \supset \ldots \supset P_m \supset \ldots$, *une chaîne de sous-modules de* M; *si les conditions suivantes sont réalisées :*

1° *pour chaque sous-module de type fini* P *de* M, *on a* $\bigcap_{i=1}^{\infty}(P + P_i) = P$;

2° *la largeur du module* $M/P_i$ *est inférieure à un nombre entier positif n, indépendant de i;*

*alors la largeur du module* M *est inférieure à n.*

On peut supposer que $P_m \neq (0)$, quel que soit $m$. Soient $x_1, x_2, \ldots, x_{n+1} \in M$; quel que soit $m$, il existe $i(m)$ tel que $x_{i(m)} \in P_m + \sum_{j \neq i(m)} A x_j$; on a donc,

$$x_{i(m)} \in P_s + \sum_{j \neq i(m)} A x_j \qquad \text{pour tout } s \leq m.$$

Il existe alors, nécessairement, un indice $m_0$ tel que, quel que soit $n \geq m_0$ on ait

$$x_{i(m_0)} \in P_n + \sum_{j \neq i(m_0)} A x_j, \qquad \text{d'où} \qquad x_{i(m_0)} \in \bigcap_{m=1}^{\infty}\Big(P_n + \sum_{j \neq i(m_0)} A x_j\Big) = \sum_{j \neq i(m_0)} A x_j.$$

COROLLAIRE 1. — *Soient* A *un anneau local, nœthérien à gauche,* N *le radical de* A. *Si les conditions suivantes sont réalisées :*

1° *pour tout idéal à gauche* I *de* A, *on a* $I = \bigcap_{s=1}^{\infty}(I + N^s)$;

2° *pour tous les nombres entiers positifs s, la largeur gauche de l'anneau* A/N *est inférieure à un nombre entier n fixé* ($n \geq 1$);

*alors la largeur gauche de l'anneau* A *est inférieure à n.*

COROLLAIRE 2. — *Soient* A *un anneau commutatif nœthérien;* N *le radical de* A. *Si, quel que soit le nombre entier positif s, la largeur de l'anneau* $A/N^s$ *est inférieure à un nombre entier* $n$ ($n \geq 1$) *fixé, la largeur de* A *est inférieure à n.*

COROLLAIRE 3. — *Soient* A *un anneau commutatif local nœthérien de largeur n et* N *le radical de* A; *la largeur du complété* $\hat{A}$ *de* A *pour la topologie* N-*adique et celle de la clôture hensélienne* ([2]) $A^*$ *de* A *sont inférieure à n.*

THÉORÈME 4. — *Soient* A *un anneau local,* N *son radical; si les conditions suivantes sont réalisées :*

1° *la largeur gauche de* A *est finie;*

2° *à chaque idéal à gauche* I *de* A, *correspond un nombre entier s* ($s > 0$) *tel que, si* $I = J + I \cap N^s$, *où* J *est un idéal à gauche de* A, *on a* $I = J$; *alors l'anneau* A *est nœthérien à gauche.*

D'après le théorème 2, l'anneau $A/N^s$ est artinien à gauche. D'après la condition 2°, un idéal à gauche de A qui contient une puissance du radical est de type fini. Soient I un idéal à gauche non nul de A et $s$ un nombre entier positif pour lequel la seconde condition est vérifiée. On a

$$I + N^s = \sum_{i=1}^{m} A x_i;$$

posons $x_i = y_i + z_i$, où $y_i \in I$ et $z_i \in N^s$ pour $i = 1, \ldots, m$. On a

$$I + N^s = \sum_{i=1}^{m} A y_i + \sum_{i=1}^{m} A x_i, \qquad \text{d'où} \quad I = \sum_{i=1}^{m} A y_i.$$

On démontre de la même façon la proposition suivante :

Proposition. — *Soient* A *un anneau commutatif, et* N *le radical de* A; *si les conditions suivantes sont réalisées :*

1° *la largeur de* A *est finie;*

2° *à chaque idéal* I *de* A *correspond un nombre entier positif* $s$ *tel que, si* $I = J + I \cap N^s$, *où* J *est un idéal de* A, *on a* $I = J$;

*alors l'anneau* A *est nœthérien.*

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) N. Bourbaki, *Modules et anneaux semi-simples*, Hermann, Paris, 1958, Livre II, chap. 8.

(2) J.-P. Lafon, *Bull. Soc. math., Fr.*, 91, 1963, p. 77-107.

ALGÈBRE. — *Sur les homomorphismes d'un demi-groupe sur un demi-groupe complètement-o-simple.* Note (*) de M. **Gérard Lallement**, présentée par M. René Garnier.

Après avoir donné des caractérisations des demi-groupes complètement-o-simples, on montre que les homomorphismes d'un demi-groupe D quelconque sur de tels demi-groupes, sont définis par certaines familles de complexes remarquables de D.

1. Un demi-groupe complètement-o-simple, peut être défini par les systèmes équivalents :

I. (1) D *est un demi-groupe avec un zéro premier*

$$[\forall a, b \in D : aDb = 0 \Rightarrow a = 0 \text{ ou } b = 0 \ (^2)];$$

(2) *Pour tout élément a de* D, *il existe e et f tels que :* $ea = af = a$;

(3) *Pour tout élément* $a \neq 0$, *e*, *f*, *vérifiant* (2), *il existe un élément a' unique, tel que* $aa' = e$ *et* $a'a = f$.

II. (1) D *est un demi-groupe avec un zéro premier;*

(2) *Pour tout élément* $a \neq 0$, *il existe un élément x, tel que ax soit un idempotent non nul;*

(3) *Si a, b, x, y de* D *vérifient* $ax = bx \neq 0$ *et* $ya = yb \neq 0$, *alors* $a = b$.

Un demi-groupe vérifiant II.(2) est dit *inversé;* un demi-groupe vérifiant II.(3) sera dit *faiblement-o-simplifiable.* Notons que II.(3) peut s'exprimer sous la forme suivante :

II.(3') *Si le quotient de* $m \neq 0$ *par x, à gauche, coïncide avec celui de* $n \neq 0$ *par y, à droite, c'est le seul ayant cette propriété.*

Ces deux caractérisations sont équivalentes à celles données dans (¹) (§ 2.7 et th. 3.5). On en déduit des caractérisations analogues des demi-groupes complètement simples; par exemple :

Corollaire 1.1. — *Un demi-groupe est complètement simple si et seulement si, il est inversé et faiblement simplifiable* ($ax = bx$ et $ya = yb \Rightarrow a = b$).

Corollaire 1.2. — *Un demi-groupe périodique est complètement simple si et seulement si, il est faiblement simplifiable.*

Corollaire 1.3. — *Un demi-groupe faiblement simplifiable, avec un seul idempotent net à droite (ou à gauche) est un groupe.*

2. K étant un complexe d'un demi-groupe D, et *a* un élément quelconque de D, on notera $K \mathbin{..} a$, l'ensemble des couples $(x, y)$, $x \in D^1$, $y \in D^1$ [*cf.* (¹), p. 4], tels que $xay \in K$. La relation $\mathcal{R}^1_K$ définie sur D par

$a\mathcal{R}_{K}^{1}b$, si et seulement si $\underline{K}..a = \underline{K}..b$, est une congruence. En posant, pour une famille $\mathcal{K}$ de complexes K :

$$\mathcal{R}_{\mathcal{K}}^{1} = \bigcap_{K \in \mathcal{K}} \mathcal{R}_{K}^{1},$$

on obtient :

Théorème 2.1 [(3), § 5]. — *$\mathcal{R}_{\mathcal{K}}^{1}$ est la congruence maximale sur* D, *telle que chaque complexe de la famille $\mathcal{K}$ soit saturé.*

Soit maintenant une congruence $\rho$ sur un demi-groupe D, telle que $D/\rho$ soit complètement-o-simple. Soit $\mathcal{K}$ une famille de $\rho$-classes, telle que les complexes de $\mathcal{K}$ soient des éléments de $D/\rho$, appartenant aux différentes $\mathcal{H}$-classes-groupes [(3), § 2], chaque telle $\mathcal{H}$-classe étant considérée une fois et une seule. Une famille $\mathcal{K}$ ainsi définie, sera dite famille *représentative dans* D *du système des $\mathcal{H}$-classes-groupes de* $D/\rho$.

Théorème 2.2. — *Si $\rho$ est une congruence sur un demi-groupe* D, *telle que $D/\rho$ soit complètement-o-simple, $\rho$ coïncide avec $\mathcal{R}_{\mathcal{K}}^{1}$, où $\mathcal{K}$ est une famille quelconque, représentative dans* D, *des $\mathcal{H}$-classes-groupes de* $D/\rho$.

D'après le théorème 2.1, il suffit d'établir que $\mathcal{R}_{\mathcal{K}}^{1} \subseteq \rho$ : la démonstration est facilitée grâce aux deux propriétés suivantes :

*a*. Dans un demi-groupe complètement-o-simple, toute $\mathcal{H}$-classe de Green H, est de la forme $R_a \cap L_b$ ($R_a$ [resp. $L_b$] est la $\mathcal{R}$ [resp. $\mathcal{L}$]-classe de Green contenant $a$ [resp. $b$]) où les $\mathcal{H}$-classes de $a$ et $b$ sont des groupes.

*b*. Dans un demi-groupe complètement-o-simple, tout élément $x \neq 0$, d'une $\mathcal{H}$-classe $R_a \cap L_b$, du type précédent, est tel que le système des deux équations en $\xi$ et $\eta$ :

$$x\xi = a, \qquad \eta x = b$$

ait un couple solution $(\xi_0, \eta_0)$, dont la donnée, avec celle de $a$ et $b$, détermine $x$ avec unicité [*voir* II.(3′)].

Comme corollaires de ce théorème 2.2, signalons le théorème 5 de (3), où $\mathcal{K}$ est la famille des sous-demi-groupes, images inverses des idempotents non nuls de $D/\rho$, et le résultat de (2) (th. 7″, p. 258), où $\mathcal{K}$ est formé d'un seul complexe.

Le théorème suivant établit des relations entre diverses familles représentatives de $\mathcal{H}$-classes-groupes :

Théorème 2.3. — *Soit* D *un demi-groupe ayant pour image homomorphe un demi-groupe complètement-o-simple* $\overline{D}$, *$\mathcal{K}$ et $\mathcal{K}'$ deux familles représentatives des $\mathcal{H}$-classes-groupes de* $\overline{D}$.

1° *A tout complexe $K \in \mathcal{K}$, on peut associer un complexe $K' \in \mathcal{K}'$ unique, et un couple a, b d'éléments de* D, *tels que* :

$$K = (K'.\cdot a) \cap (K'\cdot . b);$$

2° *Si* $\mathcal{K}' = \mathcal{S}$ *est la famille des sous-demi-groupes, images inverses des idempotents non nuls de* D, *à tout complexe* $K \in \mathcal{K}$, *on peut associer un* $S \in \mathcal{S}$ *unique, et un élément* $a$, *tel que :*

$$K = (S .\cdot a) \cap (S \cdot . a).$$

*De plus,*

$$\forall k \in K, \quad S = (K .\cdot k) \cap (K \cdot . k).$$

3. Soit $\mathcal{K}$ une famille de complexes $K_i$ d'un demi-groupe D. On pose

$$\mathcal{R}(\mathcal{K}) = \mathcal{R}_{\mathcal{K}} \bigcap {}_{\mathcal{K}}\mathcal{R}, \qquad \text{avec} \quad \mathcal{R}_{\mathcal{K}} = \bigcap_{K_i \in \mathcal{K}} \mathcal{R}_{K_i} \quad \text{et} \quad {}_{\mathcal{K}}\mathcal{R} = \bigcap_{K_i \in \mathcal{K}} {}_{K_i}\mathcal{R},$$

où $\mathcal{R}_{K_i}$ (resp. ${}_{K_i}\mathcal{R}$) désignent les équivalences principales à droite (resp. à gauche) ([2]) associées aux complexes $K_i$.

Définition 3.1. — $\mathcal{K}$ *est une famille régulière, si* $\mathcal{R}(\mathcal{K})$ *est une congruence.*

Définition 3.2. — $\mathcal{K}$ *est une famille forte si :*

$$\forall K_i, K_j \in \mathcal{K}, \quad \left.\begin{array}{l} K_i .\cdot a \cap K_i .\cdot b \neq 0 \\ \text{et} \quad K_j \cdot . a \cap K_j \cdot . b \neq 0 \end{array}\right\} \Rightarrow a \mathcal{R}(\mathcal{K})\, b.$$

Définition 3.3. — $\mathcal{K}$ *est une famille nette (à droite, à gauche) si* $\bigcup_{K_i \in \mathcal{K}} K_i$ *est net (à droite, à gauche).*

Des démonstrations analogues à celles de ([1]) (chap. III) permettent d'établir les théorèmes suivants, qui caractérisent les congruences faiblement simplifiables :

Théorème 3.1. — *Si la famille* $\mathcal{K}$ *est forte et nette, l'équivalence* $\mathcal{R}(\mathcal{K})$ *est faiblement simplifiable, et toutes les classes sont les complexes* $(K_i \cdot . a) \cap (K_j .\cdot b)$ *non vides.*

Théorème 3.2. — *Si* R *est une équivalence régulière et faiblement simplifiable, toute famille de* R*-classes est forte. Pour toute famille* $\mathcal{K}$, *forte et nette, de* R*-classes,* $R = \mathcal{R}(\mathcal{K})$.

Ces deux théorèmes montrent que dans un demi-groupe, les congruences faiblement simplifiables coïncident avec les congruences $\mathcal{R}(\mathcal{K})$, associées à des familles régulières, fortes et nettes.

Certaines familles $\mathcal{K}$ de complexes sont des classes modulo $\mathcal{R}(\mathcal{K})$; c'est le cas, par exemple, des familles fortes de sous-demi-groupes *faiblement unitaires* au sens suivant :

Définition 3.4. — *Un complexe* K *est dit faiblement unitaire si*

$$\forall x \in D, \forall k, k' \in D : \quad xk \in K;\ k'x \in K;\ k, k' \in K \Rightarrow x \in K.$$

En utilisant le théorème 3.1 et le corollaire 1.1, on en déduit immédiatement.

Théorème 3.3. — *Si $\mathcal{S}$ est une famille régulière, forte, nette, de sous-demi-groupes faiblement unitaires, le demi-groupe quotient* $D/\mathcal{R}(\mathcal{S})$ *est complètement simple.*

Le théorème 3.2 et le corollaire 1.1 permettent d'établir que réciproquement :

Théorème 3.4. — *Si* R *est une congruence sur un demi-groupe* D, *telle que* D/R *soit complètement simple, alors* R *coïncide avec la congruence* $\mathcal{R}(\mathcal{S})$ *associée à la famille* $\mathcal{S}$ *des sous-demi-groupes de* D, *images inverses des idempotents de* D/R. *La famille* $\mathcal{S}$ *est régulière, forte, nette, et chaque sous-demi-groupe de* $\mathcal{S}$ *est faiblement unitaire.*

En modifiant convenablement les démonstrations précédentes, on peut caractériser suivant un schéma analogue, les homomorphismes d'un demi-groupe sur un demi-groupe complètement-o-simple. Ils correspondent biunivoquement aux familles de sous-demi-groupes faiblement unitaires, qui sont régulières, fortes, équirésiduelles [c'est-à-dire dont la réunion est équirésiduelle au sens de (2)] avec un résidu $\mathfrak{w}$, premier, c'est-à-dire tel que

$$aDb \subseteq \mathfrak{w} \Rightarrow a \in \mathfrak{w} \text{ ou } b \in \mathfrak{w} \quad (^5).$$

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) A. H. Clifford et G. B. Preston, *The algebraic theory of semigroups*, Vol. I, Amer. Math. Soc., 1961.

(2) P. Dubreil, *Algèbre*, Gauthier-Villars, Paris, 1954.

(3) G. B. Preston, *Proc. London Math. Soc.*, 11, 1961, p. 555-576.

(4) G. Thierrin, *Bull. Soc. Math. France*, 83, 1955, p. 103-159.

(5) N. H. Mac Coy, *Amer. J. Math.*, 71, 1949, p. 823-833.

(14, *allée Georges Braque, Fresnes, Seine.*)

ALGÈBRE. — *Exemples d'annoïdes. Intégroïdes. Idéaloïdes. Homomorphismes des annoïdes. Modules et algèbres dans un annoïde.* Note de M. **Léonidas Konguetsof**, présentée par M. René Garnier.

On établit trois propositions sur lesquelles repose la théorie des annoïdes. On continue à étudier les annoïdes en introduisant les intégroïdes, les idéaloïdes et en démontrant certaines propositions sur les modules et algèbres dans les annoïdes.

A. Nous conservons les notations de [1] et [2].

Théorème 1. — *Tout demi-groupe multiplicatif* A, *avec un annulateur* o, *muni de l'addibilité et de l'addition partielle définies par,*

$$x \simeq y \quad \Longleftrightarrow \quad ou \quad x = 0, \quad ou \quad y = 0, \quad ou \quad x = y;$$

$$x + y = \begin{cases} y, & \text{si } x = 0, \\ x, & \text{si } y = 0, \\ 0, & \text{si } x = y \end{cases}$$

*est un annoïde.*

B. Soit A un anneau gradué de type $\Delta$ et $(A_\lambda)_{\lambda \in \Delta}$ sa graduation sur le groupe additif A. Si $\mathfrak{A}$ est l'ensemble des éléments homogènes (isobares) de l'anneau A, on démontre le théorème suivant :

Théorème 2. — *Le sous-ensemble* $\mathfrak{A}$ *de* A *est un annoïde par rapport à la multiplication et l'addition de* A, *restreintes à* $\mathfrak{A}$.

Les classes d'addibilité de l'annoïde $\mathfrak{A}$ sont les sous-groupes additifs de la famille $(A_\lambda)_{\lambda \in \Delta}$, qui définit la graduation sur A.

Si tout élément du monoïde $\Delta$ est régulier, l'annoïde $\mathfrak{A}$ est unitaire, c'est-à-dire l'élément unité 1 de A est un élément homogène, et la classe d'addibilité de l'unité $R_1$ est un anneau.

$$R_1 = A_0 \qquad (0 \in \Delta).$$

En particulier, étant donné un anneau A, considérons l'anneau des polynomes $A[x_1, x_2, \ldots, x_r]$ à $r$ indéterminées à coefficients dans A. Si $\mathfrak{A}$ est l'ensemble des polynomes homogènes de l'anneau $A[x_1, x_2, \ldots, x_r]$, on a la proposition suivante.

*L'ensemble* $\mathfrak{A}$ *des polynomes homogènes est un annoïde.*

Les classes d'addibilité dans l'annoïde $\mathfrak{A}$ sont les ensembles de polynomes qui ont un même degré. Si l'anneau A est unitaire, il en est de même pour l'annoïde $\mathfrak{A}$, et la classe d'addibilité de l'unité coïncide avec l'anneau A, $(R_1 = A)$.

C. Définition 1. — On appelle *Intégroïde*, tout annoïde commutatif sans diviseurs de zéro.

THÉORÈME 3. — *Tout annoïde A, sans diviseurs de zéro, vérifiant la règle de simplification, pour la multiplication, dans* $A^* = A - \{0\}$ *et ayant un nombre fini d'éléments est un corpoïde.*

THÉORÈME 4. — *Tout intégroïde unitaire A, vérifiant la règle de simplification, pour la multiplication, dans* $A^* = A - \{0\}$ *et l'implication,*

$$x,\, y \in A^*, \qquad x \neq y \quad \Rightarrow \quad \exists\, \omega \quad \text{tel que} \quad y = \omega x$$

*peut être plongé dans un corpoïde.*

C'est-à-dire, il existe un corpoïde minimal Q contenant un annoïde $\mathcal{A}$ isomorphe à l'annoïde A. Le théorème 4, exprime l'immersion de A dans le corpoïde Q.

D. DÉFINITION 2. — On appelle *idéaloïde à gauche* d'un annoïde A, tout sous-ensemble non vide $I_g$ de A, vérifiant les conditions.

1. $a,\, b \in I_g, \quad a \neq b\,(A) \Rightarrow a \neq b\,(I_g)$;
2. $a,\, b \in I_g, \quad a \neq b \Rightarrow a - b \in I_g$;
3. $a \in I_g, \quad \Rightarrow \forall x \in A,\ xa \in I_g$.

Symétriquement on définit un *idéaloïde à droite* $I_d$ d'un annoïde A. Si I est un idéaloïde à gauche et à droite d'un annoïde A, on dit que I est un *idéaloïde bilatère* de A.

PROPOSITION 1. — *Le transporteur à droite* $\mathfrak{T}_d$ *d'un annoïde A, par rapport à un élément b de A, est un idéaloïde à gauche de A.*

PROPOSITION 2. — *Le transporteur à gauche* $\mathfrak{T}_g$ *d'un annoïde A, par rapport à un élément b de A, est un idéaloïde à droite de A.*

PROPOSITION 3. — *Les idéaloïdes à gauche, les idéaloïdes à droite et les idéaloïdes bilatères, d'un annoïde A, forment respectivement des familles de Moore.*

THÉORÈME 5. — *Pour tout idéaloïde bilatère I, d'un annoïde A, la relation* $\mathcal{R}$ *définie par,*

$$a\mathcal{R}b \text{ si et seulement si ou } a - b \in I \text{ ou } a \text{ et } b \in I.$$

*a. est une relation d'équivalence.*

*b. La restriction* $\mathcal{R}'$ *de* $\mathcal{R}$ *dans le sous-ensemble* $\complement_A I$ *(complémentaire de I, par rapport à A) de A respecte l'addibilité et elle est compatible avec l'addition partielle.*

*c. La relation* $\mathcal{R}$ *est compatible avec la multiplication.*

THÉORÈME 6. — *Soit* $\mathcal{R}$ *une équivalence dans un annoïde A, respectant l'addibilité, compatible avec l'addition partielle et régulière par rapport à la multiplication. La relation* $\mathcal{R}$ *définit un idéaloïde de A, qui coïncide avec la classe de zéro modulo l'équivalence* $\mathcal{R}$.

E. DÉFINITION 3. — *On appelle un homomorphisme h d'un annoïde* A *dans un ensemble* A' *muni d'une addition partielle et d'une multiplication partout définie, une application h de* A *dans* A' *telle que les conditions suivantes soient satisfaites.*

(1) $x \sim y \Rightarrow h(x) \sim h(y)$;

(2) $x$ non addible avec $y$, $h(x) \neq 0$, $h(y) \neq 0 \Rightarrow h(x)$ non addible avec $h(y)$;

(3) $h(x+y) = h(x) + h(y)$;

(4) $h(xy) = h(x) . h(y)$.

THÉORÈME 7. — *L'image homomorphe* $\bar{A} = h(A)$ *d'un annoïde* A *dans un ensemble* A', *muni d'une addition partielle et d'une multiplication partout définie, est un annoïde.*

THÉORÈME 8. — *Soit h un homomorphisme appliquant un annoïde* A *sur un annoïde* $\bar{A} = h(A)$. *La relation* $\mathcal{R}$ *définie par,*

$$a \,\mathcal{R}\, b \text{ si et seulement si ou } a - b \in M \text{ ou } h(a) = h(b) = \bar{0},$$

*où* $M = \{x;\ x \in A,\ h(x) = \bar{0}\}$ *est une relation d'équivalence, appelée équivalence d'homomorphisme.*

DÉFINITION 4. — *Une application bijective f d'un annoïde* A *sur un ensemble* A', *muni d'une addition partielle et d'une multiplication partout définie est appelée un isomorphisme, si elle est un homomorphisme de* A *sur* A'.

F. THÉORÈME 9. — *Dans un annoïde unitaire* A, *avec e pour élément unité, toute classe d'addibilité* $R_a$, *où a différent de zéro, est un* $R_e$*-module à gauche et à droite unitaire.*

D'après le théorème précédent 9, les applications

$$x \to ux \quad \text{où} \quad u \in R_e \quad \text{et} \quad x \in R_a$$

sont les homothéties. On sait que les homothéties sont des endomorphismes de la structure de groupe abélien (sans opérateurs) d'un module E, mais non en général, des endomorphismes de la structure de module E.

On démontre la proposition suivante :

PROPOSITION 4. — *Si dans un annoïde unitaire* A, *les éléments de* $R_e$ *sont permutables entre eux, les homothéties,*

$$x \to ux, \quad u \in R_e, \quad x \in R_a$$

*sont des endomorphismes de la structure de module* $R_a$. ($R_a = R_e$*-module*).

THÉORÈME 10. — *Si dans un annoïde* A, *la classe d'addibilité* $R_a$, $a \neq 0$ *respecte à gauche l'annoïde* A, *toute classe d'addibilité* $R_x$, $x \neq 0$, *est un* $R_a$*-module à gauche.*

THÉORÈME 11. — *Si dans un annoïde unitaire* A, *les éléments de l'ensemble* $R_e$ *sont permutables entre eux et si l'ensemble* $R_a$ $(a \neq 0)$ *est stable pour la multiplication, la classe d'addibilité* $R_a$ *est une algèbre sur la classe d'addibilité* $R_e$.

COROLLAIRE 1. — *Conservons les notations du théorème* 11. *Alors on a,*

$$\left(\sum_i u_i x_i\right)\left(\sum_j v_j y_j\right)=\sum_{i,j}(u_i v_j)\,(x_i y_j)$$

*où* $u_i,\ v_j \in R_e,\ x_i,\ y_j \in R_a$.

PROPOSITION 5. — *Dans un annoïde unitaire* A, *le groupe additif* $R_a$ *est une image homomorphe du groupe additif* $R_e$. $(\forall a \neq 0)$.

PROPOSITION 6. — *Dans un annoïde unitaire* A, *l'ensemble* F *d'applications de* A *dans* A *définies par,*

$$f:\ a \to ax \qquad \text{où} \quad x \in R_e \qquad \text{et} \qquad a \in A$$

*est un anneau unitaire.*

PROPOSITION 7. — *Si dans un annoïde unitaire* A, *l'anneau* $R_e$ *est commutatif, l'anneau* F *d'applications,*

$$f:\ a \to ax \qquad \text{où} \quad x \in R_e \qquad \text{et} \qquad a \in A$$

*est une image isomorphe de l'anneau* $R_e$.

(1) L. KONGUETSOF, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 21.
(2) L. KONGUETSOF, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2377.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les nombres pseudopremiers de la forme $ax^2 + bxy + cy^2$.* Note (*) de MM. **André Rotkiewicz** (1) et **André Schinzel**, transmise par M. Waclaw Sierpinski.

Le but principal de cette Note est de démontrer le théorème 1 suivant :

Théorème 1. — *Soit $ax^2 + bxy + cy^2$ une forme quadratique appartenant au genre principal au discriminant d. Si $a > 0$ et d est un discriminant fondamental, il existe une infinité de nombres pseudopremiers de la forme $ax^2 + bxy + cy^2$.*

Dans le cas où $b$ est un nombre pair, le théorème 1 peut être renforcé comme il suit :

Théorème 2. — *Soient $a > 0$, b et c des entiers satisfaisant aux conditions :*

1° $(a, b, c) = 1$, $2 \mid b$;

2° $d = b^2 - 4ac$ *n'est pas divisible par aucun carré d'un nombre impair* $> 1$ ;

3° *Si $p_i$ est un nombre premier impair tel que $p_i \mid d$, on a $(a/p_i) = 1$, si $p_i$ non $\mid a$, et $(c/p_i) = 1$, si $p_i$ non $\mid c$;*

4° $a \equiv 1 \pmod 4$ *ou* $c \equiv 1 \pmod 4$, *ou bien* $a + b + c \equiv 1 \pmod 4$.

*Si ces conditions sont remplies, il existe une infinité de nombres pseudopremiers de la forme $ax^2 + bxy + cy^2$.*

On a enfin le théorème suivant :

Théorème 3. — *Si a, b et c sont des entiers tels que $a > 0$, $(a, b, c) = 1$, $d = b^2 - 4ac$ est un carré $\neq 0$, il existe une infinité de nombres pseudopremiers de la forme $ax^2 + bxy + cy^2$.*

Pour démontrer les théorèmes 1 et 2 nous utiliserons le théorème suivant du travail (2) :

*Soit $n > 1$ un entier dépourvu de diviseurs carrés $> 1$ et soit m un diviseur de n tel que le nombre n/m est impair. Soit $f_n(x) = \prod_{i \mid n} (x^i - 1)^{\mu(n/i)}$ le $n^{\text{ième}}$ polynome de la division du cercle.*

*Il existe alors des polynomes $P_{n,m}(x)$ et $Q_{n,m}(x)$ aux coefficients entiers tels que* (3)

$$f_n(x) = P^2_{n,m}(x) - (-1/m)\, mx Q^2_{n,m}(x) \qquad (m \text{ impair}), \tag{1}$$

$$f_{2n}(x) = P^2_{n,m}(-x) - (-1/m)\, mx Q^2_{n,m}(-x) \qquad (m \text{ impair}). \tag{2}$$

$$f_{2n}(x) = P^2_{n,m}(x) - mx Q^2_{n,m}(x) \qquad (m \text{ pair}). \tag{3}$$

Lemme 1. — *Si q est un nombre premier, $q^2 \mid n$ et $m\varphi(m) \mid q - 1$, on a $f_n(2) \equiv 1 \pmod m$.*

La démonstration du lemme 1 se trouve dans le travail (1).

LEMME 2. — *Si p et q sont des nombres premiers, k, l et m des nombres naturels, tels que* $k \neq l$, $k \mid m$, $l \mid m$, *et si l'on a*

$$(4) \qquad m \mid p-1, \quad \left(\frac{p-1}{m}, m\right) = 1,$$

$$(5) \qquad q^2 \mid p-1, \quad m\varphi(m) \mid q-1,$$

$$(6) \qquad \frac{p-1}{m} = q_1^{\alpha_1} \ldots q_j^{\alpha_j}, \qquad q_1 < \ldots < q_j, \qquad q_1^{\alpha_1} \ldots q_{j-1}^{\alpha_{j-1}} \text{ non} \mid q_j - 1,$$

*alors un des nombres* $pf_{(p-1)/k}(2)$ *et* $pf_{(p-1)/l}(2)$ *est pseudopremier.*

*Démonstration.* En vertu du théorème de Zsigmondy ([6]), vu la formule (6), tout diviseur premier du nombre $f_{(p-1)/k}(2)$ est $\equiv 1$ ([mod $(p-1)/k$]), d'où

$$f_{\frac{p-1}{k}}(2) \equiv 1 \qquad \left(\operatorname{mod} \frac{p-1}{m}\right).$$

D'autre part, d'après (5), on a $q^2 \mid (p-1)/k$ et en vertu du lemme 1, on a

$$f_{\frac{p-1}{k}}(2) \equiv 1 \qquad (\operatorname{mod} m).$$

D'après (4) on trouve

$$f_{\frac{p-1}{k}}(2) \equiv 1 \qquad (\operatorname{mod} p-1)$$

et pareillement

$$f_{\frac{p-1}{l}}(2) \equiv 1 \qquad (\operatorname{mod} p-1)$$

et l'on a

$$f_{\frac{p-1}{k}}(2) > 1 \qquad \text{et} \qquad f_{\frac{p-1}{l}}(2) > 1.$$

Comme $k \neq l$, un au moins des nombres $pf_{(p-1)/k}(2)$ et $pf_{(p-1)/l}(2)$ divise le nombre $2^{p-1} - 1$, d'où il résulte que ce nombre est pseudopremier ([1]).

LEMME 3. — *Si la progression arithmétique* $emu + f$, *où e, m et f sont des nombres naturels,* $(em, f) = 1$, $f \equiv 1 \pmod m$, $u = 0, 1, 2, \ldots$, *contient des nombres de la forme* $ax^2 + bxy + cy^2$, *il existe une infinité des nombres premiers p satisfaisant à* (6) *et tels que*

$$(7) \qquad p = ax^2 + bxy + cy^2 \equiv \qquad (\operatorname{mod} em).$$

*Démonstration* du lemme 3. — Si les conditions du lemme 3 sont remplies, alors, en vertu du théorème de Ch. de la Vallée Poussin ([1]), le nombre de nombres premiers $\leq z$ remplissant la condition (7) est asymptotiquement égal à $c\,(z/\log z)$, où $c$ est une constante $> 0$. D'autre part, on peut démontrer [de même qu'on a démontré le lemme 1 du travail ([1])] que le nombre de nombres premiers $\leq z$ qui ne satisfont pas à la formule (6) est $O\,(z \log\log z/\log^2 z)$. Il en résulte qu'il existe des nombres premiers satisfaisant aux conditions (6) et (7).

*Démonstration* des théorèmes 1 et 2. — Soit $d = \pm 2^\beta d_1$, où $d_1$ est un nombre impair $> 0$, dépourvu de diviseurs carrés $> 1$, et soit $3^\gamma \parallel d_1$ (c'est-à-dire $3^\gamma$ est la plus grande puissance du nombre 3 qui divise $d_1$).

Soit $q$ un nombre premier $> \beta$ tel que

$$(8)\qquad 2^3 3^{\gamma+1} \varphi(2^3 3^{\gamma+1}) \mid q-1.$$

Il résulte des hypothèses du théorème 1 ou bien de l'hypothèse 3° du théorème 2 que chacune des congruences

$$ax^2 + bxy + cy^2 \equiv 3\, d_1 q^2 + 1 \qquad (\mathrm{mod}\, 9\, d_1 q^2)$$

et

$$ax^2 + bxy + cy^2 \equiv 6\, d_1 q^2 + 1 \qquad (\mathrm{mod}\, 9\, d_1 q^2)$$

a des solutions en nombres entiers $x$ et $y$. Or, il résulte des hypothèses du théorème 1, ou bien de l'hypothèse 4° du théorème 2 que la congruence

$$ax^2 + bxy + cy^2 \equiv 2^\alpha + 1 \qquad (\mathrm{mod}\, 2^{\alpha+1})$$

a des solutions pour $\alpha = 2$ ou bien pour $\alpha = 3$. Donc, la forme $ax^2 + bxy + cy^2$ représente des nombres de la forme $2^\alpha 3\, d_1\, q^2\, (6\, t + 1) + 1$ (où $\alpha = 2$ ou 3).

D'après le lemme 3, pour $e = 2 . 3^{1-\gamma}\, d_1\, q^2$, $m = 2^\alpha 3^{\gamma+1}$, $f = 2^\alpha 3\, d_1 q^2 + 1$, il existe une infinité de nombres premiers $p$, tels que

$$p = ax^2 + bxy + cy^2, \qquad p = 2^\alpha 3\, d_1 q^2 (6t + 1) + 1,$$

$$\frac{p-1}{2^\alpha 3^{\gamma+1}} = q_1^{\alpha_1} \dots q_j^{\alpha_j}, \qquad q_1 < \dots < q_j, \qquad q_1^{\alpha_1} \dots q_{j-1}^{\alpha_{j-1}}\ non \mid q_j - 1.$$

Considérons séparément les cas $2\ non \mid \beta$ et $2 \mid \beta$.

Si $2\ non \mid \beta$ et $d_1 \equiv \mathrm{sgn}\, d\ (\mathrm{mod}\ 4)$, on pose $k = 2^\alpha$ et $l = 2^\alpha 3$ dans le lemme 2. En vertu de ce lemme et de la formule (8) un des nombres $pf_{(p-1)/k}(2)$ et $pf_{(p-1)/l}(2)$ est pseudopremier. Comme

$$f_{\frac{p-1}{k}}(2) = f_{3d_1q^2(6t+1)}(2) = f_{d_1qw}(2^r),$$

où $2\ non \mid r > q > \beta$, $2\ non \mid d_1\, qw$, $d_1\, qw$ est un nombre dépourvu d'un diviseur carré $> 1$, donc il résulte de la formule (1) que

$$f_{\frac{p-1}{k}}(2) = \mathrm{P}^2_{d_1qw,d_1}(2^r) - (-1 \mid d_1)\, d_1\, 2^r \mathrm{Q}^2_{d_1qw,d_1}(2^r).$$

Comme $2\ non \mid r > \beta$, le nombre $(-1 \mid d_1)\, d_1\, (2^r/d)$ est un carré et le nombre $f_{(p-1)/k}(2)$ est de la forme $u^2 - dv^2$. D'après l'identité

$$(9)\qquad \begin{aligned} &(ax^2 + bxy + cy^2)(z^2 - dt^2) \\ &\quad = a(xz - bxt - 2cyt)^2 \\ &\qquad + b(xz - bxt - 2cyt)(2axt + byt + yz) + c(2axt + byt + yz)^2, \end{aligned}$$

chacun des nombres $pf_{(p-1)/k}(2)$ et $pf_{(p-1)/l}(2)$ est de la forme $ax^2 + bxy + cy^2$ et la démonstration est achevée dans ce cas.

Si $2\ non \mid \beta$ et $d_1 \equiv -\,\mathrm{sgn}\, d\ (\mathrm{mod}\ 4)$, on pose $k = 2^{\alpha-1}$ et $l = 2^{\alpha-1}3$ dans le lemme 2 et l'on utilise la formule (2). La démonstration ultérieure est analogue.

Si $2 \mid \beta$, on pose $k = 2^{\alpha-2}$ et $l = 2^{\alpha-2}\,2$ dans le lemme 2. En vertu de ce lemme, un des nombres $pf_{(p-1)/k}(2)$ et $pf_{(p-1)/l}(2)$ est pseudopremier. Comme

$$f_{\frac{p-1}{k}}(2) = f_{\frac{p-1}{k}}(2\,\mathrm{sgn}\, d) = f_{4d_1q^{(\nu)}}(2^r\,\mathrm{sgn}\, d),$$

il résulte de la formule (3) que

$$f_{\frac{p-1}{k}}(2) = \mathrm{P}^2_{2d_1q^{(\nu)},2d_1}(2^r\,\mathrm{sgn}\, d) - 2\,d_1\,\mathrm{sgn}\, d \,.\, 2^r\mathrm{Q}^2_{2d_1q^{(\nu)},2d_1}(2^r\,\mathrm{sgn}\, d).$$

Comme $2$ *non* $\mid r > \beta$, le nombre $2\,d_1\,\mathrm{sgn}\, d\ (2^r/d)$ est un carré, donc le nombre $f_{(p-1)/k}(2)$ est de la forme $u^2 - dv^2$. Pareillement le nombre $f_{(p-1)/l}(2)$ est de la forme $u_1^2 - dv_1^2$. Vu l'identité (9), chacun des nombres $pf_{(p-1)/k}(2)$ et $pf_{(p-1)/l}(2)$ est de la forme $ax^2 + bxy + cy^2$ et la démonstration est achevée.

La démonstration du théorème 3 est pareille à la démonstration d'un théorème analogue concernant les nombres premiers ([5]), où le théorème de Dirichlet sur la progression arithmétique doit être remplacé par le théorème du travail ([1]).

(*) Séance du 23 mars 1964.

([1]) A. Rotkiewicz, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2601.

([2]) A. Schinzel, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 58, 1962, p. 555-562.

([3]) $(-1 \mid m)$ est le symbole de Jacobi.

([4]) Ch. de la Vallée Poussin, *Ann. de la Soc. Sc. de Bruxelles*, 20, 21, 1896-1897, 5e partie.

([5]) H. Weber, *Math. Ann.*, 20, 1882, p. 301-329.

([6]) K. Zsigmondy, *Monatsh. Math.*, 3, 1892, p. 265-284.

*(Institut Mathématique de l'Académie Polonaise des Sciences.)*

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Principe complet du maximum et semi-groupes sous-markoviens.* Note (*) de M. **Georges Lion**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Étude des noyaux continus satisfaisant au principe complet du maximum lorsque l'hypothèse de densité de Hunt n'est pas vérifiée. On met en évidence deux nouveaux cas où le noyau est encore l'intégrale d'un semi-groupe sous-markovien.

1. *Notations.* — X est un espace localement compact, dénombrable à l'infini; $\dot{X}$ est le compactifié d'Alexandroff de X, par adjonction du point à l'infini $\omega$.

$\mathcal{C}_k$ (resp. $\mathcal{C}_0$) est l'espace des fonctions numériques continues sur X, à support compact (resp. qui tendent vers zéro à l'infini).

$\mathcal{C}$ est l'espace des fonctions numériques continues sur $\dot{X}$.

V est un noyau positif sur X, c'est-à-dire une application linéaire de $\mathcal{C}_k$ dans $\mathcal{C}_0$, transformant toute fonction positive en une fonction positive.

2. On va envisager des noyaux positifs V vérifiant l'un des deux principes suivants :

(1) *Principe complet du maximum :* Si $f$ et $g$ sont deux fonctions positives de $\mathcal{C}_k$ et si $a$ est une constante $\geq 0$, l'inégalité $Vg(x) \leq Vf(x) + a$ a lieu partout pourvu qu'elle ait lieu en tout point du support de $g$.

(2) *Principe du maximum positif faible :* Soit $f$ une fonction de $\mathcal{C}_k$ (de signe quelconque); si $Vf$ a un maximum $> 0$, ce maximum est atteint en au moins un point $x_0$ tel que $f(x_0) \geq 0$.

*Ces principes sont équivalents.* On sait en effet que (1) entraîne (2) [*voir* (²)]. Montrons la réciproque par l'absurde : soient $f$, $g$, $a$ vérifiant les hypothèses de (1) et supposons qu'il existe un point $x_0$ n'appartenant pas au support de $g$ et tel que $Vg(x_0) > Vf(x_0) + a$. Posons $b = Vg(x_0) - Vf(x_0)$ et $c = b - a > 0$. Soit U l'ouvert $\{x \mid Vg(x) - Vf(x) > b - (1/2)c\}$; il est disjoint du support de $g$. Soit $\varphi$ une fonction positive de $\mathcal{C}_k$, égale à 1 en tout point de U. Si $V\varphi$ n'est pas identiquement nulle, on pose $k = \sup V\varphi(x)$; sinon $k = 1$. La fonction $\psi = g - f - (c/3k)\varphi$ ne vérifie pas (2), car on a $V\psi(x) \leq b - (1/2)c$ pour $x \notin U$, $V\psi(x_0) \geq b - (c/3)$, donc $V\psi$ ne peut atteindre son maximum $> 0$ que dans U où $\psi$ est $< 0$.

Dans toute la suite, V sera un noyau positif vérifiant (1) ou (2).

3. G. Hunt (2) a associé au noyau V une famille de résolvantes dans l'hypothèse que $V(\mathcal{C}_k)$ est partout dense dans $\mathcal{C}_0$. En fait cette hypothèse est inutile et l'on a [*voir* (³)] :

Lemme 1. — *Il existe une famille* $\{V^\lambda\}_{\lambda>0}$ *d'opérateurs positifs sur* $\mathcal{C}_0$ *tels que :*

(1) $(I - \lambda V^\lambda) V = V^\lambda$ $(\lambda > 0)$;

(2) $V^\lambda - V^\mu = (\mu - \lambda) V^\lambda V^\mu$ $(\lambda > 0, \mu > 0)$;

(3) $\|\lambda V^\lambda\| \leqq 1$ $(\lambda > 0)$;

(4) *Si* $\lambda$ *tend vers zéro,* $V^\lambda f$ *tend vers* $Vf$ *uniformément sur* X $(f \in \mathcal{C}_k)$.

D'après l'équation résolvante (2), l'image de $\mathcal{C}_0$ par un opérateur $V^\lambda$ est indépendante de $\lambda$; on notera H l'adhérence de cette image. On a alors :

Lemme 2. — *Il existe un semi-groupe fortement continu à contraction d'opérateurs positifs* $K_t$ *définis sur* H *pour* $t > 0$, *tel que*

$$V^\lambda f = \int_0^\infty e^{-\lambda t} K_t f\, dt \qquad (\lambda > 0;\ f \in H).$$

On peut ensuite prolonger les opérateurs $K_t$ à l'espace F des fonctions $f \in \mathcal{C}_0$ telles que, pour tout $x \in X$, $\lambda V^\lambda f(x)$ ait une limite lorsque $\lambda$ tend vers l'infini. La fonction limite, notée $\hat{f}$, n'est peut-être pas continue (il faut donc se placer dans le cadre des fonctions boréliennes) : si $f$ appartient à F, on pose

$$P_t f(x) = \lim_{\lambda \to \infty} K_t \lambda V^\lambda f(x) \qquad (x \in X).$$

4. Dans le but d'utiliser le théorème de Stone-Weierstrass, nous passons à l'espace $\dot{X}$. Pour toute $f$ de $\mathcal{C}$, posons

$$W^\lambda f = V^\lambda(f - f(\omega)) + \frac{f(\omega)}{\lambda};$$

la famille $\{W^\lambda\}_{\lambda > 0}$ vérifie les conclusions (2) et (3) du lemme 1.

Suivant Ray ([1]) nous allons utiliser les fonctions $\lambda$-surmédianes, c'est-à-dire les fonctions $f \geqq 0$ de $\mathcal{C}$ telles que, pour toute $\mu \geqq 0$, on ait $\mu V^{\mu+\lambda} f \leqq f$. Soit $D_\lambda$ l'espace des différences de fonctions $\lambda$-surmédianes, et soit D la réunion des $D_\lambda$. On démontre :

Lemme 3. — *L'espace vectoriel* D *est réticulé.*

De plus, Ray a montré ([1]) que si $f$ est $\lambda$-surmédiane, $\lambda W^\lambda f$ admet une limite lorsque $\lambda$ tend vers l'infini. Nous en déduisons l'inclusion $D \cap \mathcal{C}_0 \subset F$.

Si l'espace H sépare les points de $\dot{X}$, il en est de même de $H_1$, image commune de $\mathcal{C}$ par les $W^\lambda$. Comme $H_1$ contient les constantes et est contenu dans D, on a (Stone-Weierstrass) : $\overline{D} = \mathcal{C}$ et $\mathcal{C}_0 = F$.

Finalement on a :

Théorème 1. — *Si* H *sépare les points de* $\dot{X}$, *il existe un semi-groupe d'opérateurs sous-markoviens* $P_t$, *transformant les fonctions de* $\mathcal{C}_0$ *en fonctions boréliennes, tels que :*

(1) *pour toute* $f \in \mathcal{C}_k$ *et tout* $x \in X$, $Vf(x) = \int_0^\infty P_t f(x)\, dt$;

(2) *si* $t$ *tend vers zéro,* $P_t f$ *tend vers* $\hat{f}$;

(3) *pour toute* $f \in \mathcal{C}_k$ *et pour tout* $x \in \dot{X}$, *l'application* $t \to P_t f(x)$ *est continue à droite.*

Appelons P l'ensemble des points $x \in X$ tels que $f(x) = \hat{f}(x)$ pour toute $f$; si X est à base dénombrable, P *est la frontière de Choquet* [*voir* ([1])] de $\dot{X}$

*relativement à l'ensemble* $H_1$; c'est une intersection dénombrable d'ouverts; le complémentaire de P est de mesure nulle pour toutes les mesures $f \to W^\lambda f(x)$ et $f \to P_t f(x)$ ($\lambda > 0$, $t > 0$, $x \in X$).

*Remarque.* — Le théorème 1 est une généralisation effective du théorème de Hunt ([2]); en effet, sur l'espace X à trois points, le noyau V représenté par la matrice

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

ne satisfait pas à l'hypothèse de densité de Hunt, mais l'image de $\mathcal{C}$ par V sépare les points de X.

5. Abandonnons maintenant l'hypothèse « H sépare les points de $\dot{X}$ ». Sur $\dot{X}$ on considère la relation d'équivalence : $x R y$ si, pour tout $\lambda > 0$ et toute $f$ de $\mathcal{C}$, on a $W^\lambda f(x) = W^\lambda f(y)$. Soit $\Gamma$ l'espace des fonctions continues constantes sur les classes d'équivalences selon R. L'ensemble $\Delta = D \cap \Gamma$ est réticulé; $H_1$ contient les constantes et est contenu dans $\Delta$.

Le quotient $Y = \dot{X}/R$ est séparé, donc compact; $\Delta$ est isomorphe canoniquement à un espace de fonctions continues sur Y, partout dense dans $\mathcal{C}(Y)$; $\Delta$ est donc partout dense dans $\Gamma$. D'où :

THÉORÈME 2. — *Si $f$ est continue à support compact et constante sur les classes de la relation* R, *les conclusions du théorème* 1 *subsistent pour $f$.*

6. Le théorème 2 ne permet pas d'atteindre le cas de n'importe quelle fonction de $\mathcal{C}_k$. Si l'espace X est discret, la situation est simplifiée et l'on peut démontrer :

THÉORÈME 3. — *Si* X *est un espace discret, il existe un semi-groupe d'opérateurs* $P_t$ *sous-markoviens sur* $\mathcal{C}_0$ *tels que :*

(1) *pour toute $f$ de $\mathcal{C}_k$ et tout $x$ de* X, $Vf(x) = \int_0^\infty P_t f(x)\, dt$;

(2) *lorsque $t$ tend vers zéro,* $P_t f$ *tend uniformément vers* $\hat{f}$;

(3) *l'application* $t \to P_t f(x)$ *est continue pour* $t > 0$.

La fonction $\hat{f}$ appartient à l'espace H. Pour la démonstration du théorème, on construit une fonction $\bar{f}$ de $\Gamma$ telle que $V^\lambda f = V^\lambda \bar{f}$.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) P. A. MEYER, *Sur les démonstrations nouvelles du théorème de Choquet* (*Séminaire de Théorie du potentiel*, Paris, 6e année, 1961-1962, exposé n° 7).

(2) G. A. HUNT, *Ill. J. Math.*, 1, 1957, p. 316-369).

(3) G. LION, *Construction du semi-groupe associé à un noyau de Hunt* (*Séminaire de Théorie du potentiel*, Paris, 5e année, 1960-1961, exposé n° 7); *Théorème de représentation d'un noyau par l'intégrale d'un semi-groupe* (*Ibid.*, 6e année, 1961-1962, exposé n° 3).

(4) D. RAY, *Ann. Math.*, 70, 1959, p. 43-72.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces infinitésimaux ; théorie générale.* Note (*) de M. **Constantino M. de Barros**, présentée par M. Jean Leray.

Définition de la structure d'espace infinitésimal. Étude générale des opérateurs de dérivation covariante de Lie et dérivation extérieure sous-jacente à un espace infinitésimal. Forme de courbure.

1. *Espaces* (K, F)-*linéaires*. — Soient K un anneau commutatif et F une K-algèbre commutative [1]. Une structure (K, F)-*linéaire* sur un ensemble $\mathfrak{X}$ est définie par la donnée de deux structures sur $\mathfrak{X}$ : une structure de K-module et un K-homomorphisme $\rho_L$ de la K-algèbre F dans la K-algèbre $\mathrm{End}_K(\mathfrak{X})$, qui transforme l'élément unité de F en l'élément unité de $\mathrm{End}_K(\mathfrak{X})$. On peut munir tout naturellement $\mathrm{End}_K(\mathfrak{X})$ d'une structure de F-module et $\mathrm{End}_F(\mathfrak{X}) \subset \mathrm{End}_K(\mathfrak{X})$. Si $\mathfrak{X}$ et V sont deux espaces (K, F)-linéaires, alors $\mathrm{Hom}_K(\mathfrak{X}, V)$ est un espace (K, F)-linéaire.

2. *Espaces de Cartan*. — Une structure de (K, F)-*espace de Cartan* sur l'ensemble $\mathfrak{X}$ est une structure constituée par la donnée : d'une structure (K, F)-linéaire sur $\mathfrak{X}$, d'une structure de K-algèbre de Lie sur $\mathfrak{X}$ et d'une application $\rho_C$ de $\mathfrak{X}$ dans $\mathrm{End}_K(F)$ qui vérifient les conditions :

I. Les structures de K-module et de K-algèbre de Lie sur $\mathfrak{X}$ possèdent le même groupe additif sous-jacent;

II. $\rho_C$ de $\mathfrak{X}$ muni de la structure de F-module associée à la représentation linéaire $\rho_L$ sous-jacente à structure (K, F)-linéaire sur $\mathfrak{X}$ dans le F-module $\mathrm{End}_K(F)$ est F-linéaire;

III. $$X(fY) = (Xf)Y + f(XY),$$

où l'on note $[X, Y] = XY$, $\rho_L(f)\,X = fX$ et $\rho_C(X)\,f = Xf$;

IV. $$X(fg) = (Xf)g + f(Xg).$$

On dit qu'elle est *différentielle* si de plus elle vérifie

V. $$X(Yf) = (XY)f + Y(Xf).$$

3. *Espaces infinitésimaux*. — Soit $\mathfrak{X}$ un (K, F)-espace de Cartan. Une structure d'espace $\mathfrak{X}$-*pseudo-infinitésimal* sur l'ensemble V est une structure constituée par la donnée : d'une structure (K, F)-linéaire sur V et d'une application K-linéaire $\rho_I$ de $\mathfrak{X}$ dans $\mathrm{End}_K(V)$, on note $\rho_I(X)v = Xv$, telles que

EI. 1 $$X(fv) = (Xf)v + f(Xv).$$

On dit qu'une structure $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimale est :

$\mathfrak{X}$-*infinitésimale* si de plus elle vérifie

EI 2. $$(fX)v = f(Xv),$$

c'est-à-dire, $\rho_I$ est F-linéaire;

*Sans courbure* si de plus elle vérifie

SC. $$X(Yv) = (XY)v + Y(Xv).$$

Soient V et W deux espaces $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimaux. On a

$$\mathrm{Hom}_F(V, W) \subset \mathrm{Hom}_K(V, W).$$

Si $X \in \mathfrak{X}$, $h \in \mathrm{Hom}_F(V, W)$, $v \in V$, $w \in W$ et si l'on pose

$$(Xh)v = X(hv) - h(Xv), \qquad X(v \otimes w) = (Xv) \otimes w + v \oplus (Xw), \qquad X(v \oplus w)\, Xv \oplus Xw,$$

alors $\mathrm{Hom}_F(V, W)$, $V \otimes_F W$ et $V \oplus_F W$ sont des espaces $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimaux quand ils sont munis des lois externes définies ci-dessus.

Si $p > 0$, on désigne par $A_F^p(V, W)$ l'espace (K, F)-linéaire des applications $(p, F)$-linéaires alternées de V dans W; on pose

$$A_F^0(V, W) = W \qquad \text{et} \qquad A_F^p(V, W) = 0 \quad \text{si} \quad p < 0.$$

Si $v_1, \ldots, v_p \in V$ on notera $V_{(p)}$ le $p$-vecteur $v_1 \wedge \ldots \wedge v_p$, on pose $V_{(0)} = 1$ et $V_{(p)} = 0$ si $p < 0$. On identifiera $A_F^p(V, W)$ avec $\mathrm{Hom}_F(\overset{p}{\Lambda}_F(V), W)$. Si $X \in \mathfrak{X}$ et $v \in \Lambda_F(V)$ on notera $X \vdash v$ la valeur de la K-dérivation de degré 0 de $\Lambda_F(V)$ définie par les identités

$$X \vdash v = 0 \quad \text{si} \quad \deg(v) < 0, \qquad X \vdash v = Xv \quad \text{si} \quad \deg(v) = 0$$

et

$$X \vdash v = \sum v_1 \wedge \ldots \wedge Xv_j \wedge \ldots \wedge v_p \qquad \text{si} \quad v = V_{(p)}.$$

La représentation $\vdash : X \to \vdash(X)$, $\vdash(X)v = X \vdash v$ est une structure d'espace $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimal sur $\Lambda_F(V)$. On appellera $(\Lambda_F(V), \vdash)$ l'espace $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimal *contravariant* sous-jacent à V et $\vdash(X)$ *dérivée contravariante*.

Si $v$ est un $p$-vecteur de V et $\omega \in A_F^p(V, W)$, on notera $\langle v, \omega \rangle$ la valeur de la forme $\omega$ en $v$ si $p > 0$ ou $v\omega$ si $p \leq 0$. On notera $i$ l'application F-linéaire de $\Lambda_F(V)$ dans l'espace (K, F)-linéaire des K-endomorphismes gradués de $A_F(V, W)$, définie par les identités

$$i(u)\omega = 0 \quad \text{si} \quad \deg(\omega) = p < r = \deg(u) \quad \text{ou} \quad r < 0$$

et

$$\langle v, i(u)\omega \rangle = \langle u \wedge v, \omega \rangle \quad \text{si} \quad 0 \leq r \leq p \quad \text{et} \quad \deg(v) = p - r.$$

On notera $\nabla(X)$ le K-endomorphisme de degré 0 de $A_F(V, W)$ tel que $\nabla(X)w = Xw$ pour $w \in W$ et

(3.1) $$[\nabla(X), i(v)] = i(X \vdash v) \qquad \text{pour} \quad v \in \overset{r}{\Lambda}_F(V), \qquad r \neq 0.$$

La représentation $\nabla : X \to \nabla(X)$ est une structure d'espace $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimal sur $A_F(V, W)$. On appellera $(A_F(V, W), \nabla)$ [plus généralement $(L_F(V, W), \nabla)$] l'espace $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimal *covariant* sous-jacent à (V, W). Si $\nabla_\nabla(X)$ désigne l'opérateur covariant sous-jacent à $(V, A_F(V, W))$, alors on peut encore écrire (3.1) sous la forme

(3.1') $$i(v)\nabla(X) = \nabla_\nabla(X)\, i.)(v).$$

La formule suivante, qui peut servir aussi pour définir $\nabla(X)$, est un cas particulier de la formule fondamentale (3.1) :

$$\langle v, \nabla(X)\omega\rangle = X\langle v, \omega\rangle - \langle X \vdash v, \omega\rangle \quad \text{si} \quad \deg(v) = \deg(\omega). \tag{3.2}$$

Si $(V, \rho_1)$ est un espace $\mathfrak{X}$-infinitésimal (resp. sans courbure), alors tous les espaces déjà construits avec l'aide de $(V, \rho_1)$ sont aussi des espaces $\mathfrak{X}$-infinitésimaux (resp. sans courbure).

Si $(\mathfrak{X}, \rho_c)$ est un (K, F)-espace de Cartan, alors $(\mathfrak{X}, \text{ad})$ est un espace $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimal sans courbure, qu'on appellera l'*adjoint* de $\mathfrak{X}$, tel que $(\text{ad}(fX))Y = f(\text{ad}X)Y - (Yf)X$ et $(F, \rho_c)$ est un espace $\mathfrak{X}$-infinitésimal qu'on appellera l'*espace infinitésimal de Cartan* associé à $\mathfrak{X}$.

On notera $\square(X)$ la dérivée contravariante sous-jacente à l'espace adjoint $(\mathfrak{X}, \text{ad})$. En particulier $\square(X)Y = (\text{ad}X)Y = [X, Y]$ pour $Y \in \mathfrak{X}$. On appellera $(A_F(\mathfrak{X}), \square)$ l'*espace adjoint contravariant* de V. On notera $\theta(X)$ l'opérateur covariant sous-jacent à $(\mathfrak{X}, V)$ et l'on appellera $(A_F(\mathfrak{X}, V), \theta)$ l'*espace adjoint covariant* de V. On appelle $\square(X)$ [resp. $\theta(X)$] la *dérivée de Lie contravariante* (resp. *opérateur de Lie covariant*).

4. *L'opérateur extérieur de Cartan d.* — Soit V un espace $\mathfrak{X}$-infinitésimal. On notera $d$ le K-endomorphisme de degré 1 de $A_F(\mathfrak{X}, V)$ caractérisé par la formule fondamentale suivante :

$$\begin{aligned}[i\mathfrak{X}_{(r)}, d] &= \sum(-1)^{j+1}\theta(X_j)\, i(\mathfrak{X}^{\hat{j}}_{(r)}) + i([\mathfrak{X}_{(r)}]) \\ &= \sum(-1)^{j+1} i(\mathfrak{X}^{\hat{j}}_{(r)})\,\theta(X_j) - i([\mathfrak{X}_{(r)}]),\end{aligned} \tag{4.1}$$

où $\mathfrak{X}^{\hat{j}}_{(r)}$ désigne le $(r-1)$-vecteur $X_1 \wedge \ldots \wedge X_{i-1} \wedge X_{i+1} \wedge \ldots \wedge X_r$ si $r>1$, le 0-vecteur 1 si $r=1$, ou le 0-vecteur 0 si $r<1$ ; $[\mathfrak{X}_{(r)}]$ désigne $\sum_{j>k}(-1)^{j+k}[X_j, X_k] \wedge \mathfrak{X}^{\hat{j}\hat{k}}_{(r)}$ si $r>2$, $[X_1, X_2]$ si $r=2$ et 0 si $r<2$.

Les deux formules suivantes qui sont des cas spéciaux de la formule fondamentale (4.1) peuvent servir aussi pour définir $\theta(X)$ et l'opérateur extérieur de Cartan $d$ sous-jacent à V;

$$\theta(X) = [d, i(X)] \quad (^2);$$

$$\begin{aligned}\langle \mathfrak{X}_{(p+1)}, d\omega\rangle &= \sum(-1)^{j+1}X_j\langle \mathfrak{X}^{\hat{j}}_{(p+1)}, \omega\rangle + \langle[\mathfrak{X}_{(p+1)}], \omega\rangle \\ &= \sum(-1)^{j+1}\langle \mathfrak{X}^{\hat{j}}_{(p+1)}, \theta(X_j)\omega\rangle - \langle[\mathfrak{X}_{(p+1)}], \omega\rangle,\end{aligned}$$

où $\deg(\omega) = p$.

5. *Structures infinitésimales compatibles.* — Soit V un espace $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimal. Si $I = I_p$, par $V_I$ on désignera $v_{i_1} \wedge \ldots \wedge v_{i_p}$ si $p>0$ et $I_p = (i_1 < \ldots < i_p)$, 1 si $p=0$ et 0 si $p<0$. Si $\wedge$ est une forme bilinéaire de $V_1 \times V_2$ dans $V_3$, on appelle *produit de Grassman* associé à $\wedge$, la forme bilinéaire de $A^p_F(V, V_1) \times A^q_F(V, V_2)$ dans $A^{p+q}_F(V, V_3)$, noté aussi $\wedge$, et

défini par l'identité

$$\langle V_{(p+q)}, \pi \wedge \omega \rangle = \sum_{I_p, J_q} \varepsilon_{IJ} \langle V_I, \pi \rangle \wedge \langle V_J, \omega \rangle,$$

où $\varepsilon_{IJ}$ désigne la signature de la permutation $i_1, \ldots, i_p, j_1, \ldots, j_q$ des entiers $1, \ldots, p+q$, ou $0$ si $J = I_p$ et $J = J_q$ ont un entier en commun.

Soient $(V_j, \rho_j)$, $j = 1, 2, 3$ des espaces $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimaux *compatibles* avec une application (K, F)-bilinéaire $\wedge$ de $V_1 \times V_2$ dans $V_3$, c'est-à-dire, $\rho_3(X)(u \wedge v) = (\rho_1(X)\,u) \wedge v + u \wedge \rho_2(X)\,v$. Les structures $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimales $\nabla_j$ sur $A_F(V, V_j)$ sont aussi compatibles avec le produit de Grassmann associé à $\wedge$. Si de plus $(V_j, \rho_j)$ sont des espaces $\mathfrak{X}$-infinitésimaux, alors

$$(5.1) \qquad d_3(\pi \wedge \omega) = (d_1\pi) \wedge \omega + (-1)^p \pi \wedge (d_2\omega), \qquad p = \deg(\pi).$$

Par conséquent $\theta(X)$ et $d$ sous-jacents à $(\mathfrak{X}, F)$ sont des dérivations.

6. *Courbure d'un espace infinitésimal.* — Soit V un espace $\mathfrak{X}$-infinitésimal. On appelle forme de courbure de V la forme de degré 2 de $A_F(\mathfrak{X}, \mathrm{End}_F(V))$ définie par

$$(\Omega(X, Y))(v) = (ddv)(X, Y) = X(Yv) - Y(Xv) - [X, Y]v.$$

Les espaces $\mathfrak{X}$-infinitésimaux $\mathrm{End}_F(V)$ et V sont compatibles avec la loi externe $(h, v) \in \mathrm{End}_F(V) \times V \to h(v) \in V$. On notera $\top$ le produit de Grassmann associé à cette loi externe. On a les identités

$$d^{2n}\omega = \Omega^n \top \omega, \qquad d^{2n-1}\omega = \Omega^n \top d\omega \quad [\text{Cartan } (^3)], \qquad d\Omega = 0 \quad (\text{Bianchi}),$$
$$[\theta(X), \theta(Y)]\omega = \theta([X, Y])\omega + \Omega(X, Y) \top \omega,$$
$$[\theta(X), d]\omega = (i(X)\Omega) \top \omega, \qquad i(X)\Omega \in \mathrm{End}_F(V).$$

En particulier pour $\omega$ de degré 1, on a

$$(d^2\omega)(X, Y, Z) = \sum_{\mathrm{Cyc}} \Omega(X, Y)(\omega(Z)),$$

où $\sum_{\mathrm{Cyc}}$ désigne la somme cyclique par rapport aux variables X, Y, Z.

Les propriétés suivantes sont équivalentes : 1° V est sans courbure, $\Omega = 0$ ; 2° $d^2 = 0$ (sur V) ; 3° $\theta([X, Y]) = [\theta(X), \theta(Y)]$ (sur V) ; 4° $\theta(X)\,d = d\,\theta(X)$ (sur V).

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) Nous utilisons couramment, quand non explicites, les notations, la terminologie et les résultats contenus dans les volumes déjà parus des *Éléments de Mathématiques* de N. Bourbaki.

(2) Les opérateurs $i(X)$ et $\theta(X)$ se trouvent déjà, y compris cette formule, dans E. Cartan, *Leçons sur les invariants intégraux*, Hermann, Paris, 1922, p. 84. La formulation globale de ces opérateurs dans les variétés différentielles est due à H. Cartan, *Coll. Topologie*, C. B. R. M., Bruxelles, 1950, p. 15-27.

(3) E. Cartan, *Géométrie des espaces de Riemann*, 2e éd., Gauthier-Villars, Paris, 1946, p. 212.

(*Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS.. — *Sur la stabilité relative forte des sommes des variables aléatoires en chaîne de Markoff non homogène.* Note (*) de M. **Millu Rosenblatt-Roth**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. La notion de stabilité relative a été définie par A. Khintchine (1) pour les sommes des variables aléatoires non négatives indépendantes, également distribuées; pour des variables aléatoires indépendantes quelconques elle a été étudiée par B. Gnedenko [(2), (3)], A. Bobroff (4), D. Raïkoff (5).

Pour la stabilité relative forte des sommes de variables aléatoires, non négatives indépendantes, sont connus seulement les résultats de A. Bobroff (4), A. Rényi (6) et de A. Rényi et J. Hajék (7).

Le but de cette Note est d'énoncer quelques résultats sur la stabilité relative forte des sommes de variables aléatoires dépendantes d'une manière arbitraire, ou en chaîne de Markoff. Évidemment ils contiennent comme cas particuliers quelques nouveaux résultats concernant les variables aléatoires indépendantes.

Les démonstrations feront l'objet d'un autre travail.

2. Soient : $I = (1, 2, \ldots)$, $\{\xi_n\}$ une suite de variables aléatoires, $r(\xi_n; p) = r_n$ le $p$-quantil $(0 < p < 1)$ de $\xi_n$ $(n \in I)$,

$$\rho_n = r(\zeta_n; p), \qquad \zeta_n = \sum_{i=1}^{n} \xi_i, \qquad M\xi_n = t_n, \qquad M\zeta_n = \tau_n,$$

M, D, signes de l'espérance mathématique et de la dispersion, $\alpha_i$ (8) le coefficient ergodique de la $i^{\text{ième}}$ fonction aléatoire de passage d'une chaîne, de Markoff, $\alpha^{(n)} = \min_{1 \leq i < n} \alpha_i$, $E'_n$ l'événement aléatoire opposé à $E_n$.

$\{\xi_n\}$ est *fortement relativement stable* s'il y a une suite de constantes $\{d_n\}$ tellement que $\{d_n^{-1} \xi_n\}$ converge vers 1 avec la probabilité unité. Il n'est pas difficile à démontrer qu'on peut considérer $d_n = r(\xi_n; p)$ avec un $p$ quelconque $(0 < p < 1)$; $\{\xi_n\}$ est *normalement fortement relativement stable* si, dans la définition donnée, on peut prendre $d_n = M\xi_n$.

Si $\{\zeta_n\}$ est fortement relativement stable avec les constantes $\{d_n\}$, $d_n^{-1} \xi_i$ $(1 \leq i \leq n \in I)$ est *fortement asymptotiquement constante* s'il y a une suite de constantes $\{a_n\}$ tellement que

$$P\left\{ \max_{1 \leq k \leq n} d_n^{-1} |\xi_k - a_k| \to 0,\ n \to \infty \right\} = 1$$

et *fortement asymptotiquement infinitésimale* si $a_n = 0$ $(n \in I)$.

3. Théorème 1. — *Supposons que $\{\xi_n\}$ est une suite de variables aléatoires non négatives, qui dépendent mutuellement d'une manière arbitraire et que la suite $\{\xi_n\}$ est fortement relativement stable.*

*La condition nécessaire et suffisante pour que les variables aléatoires $\rho_n^{-1} \xi_i$ $(1 \leq i \leq n \in I)$ soient fortement asymptotiquement constantes est donnée*

*par la relation* $\rho_n \to \infty \; (n \to \infty)$ *et la condition nécessaire et suffisante pour que ces mêmes variables aléatoires soient fortement asymptotiquement infinitésimales est donnée par les relations*

$$\rho_n \to \infty, \qquad \rho_n^{-1}\rho_{n-1} \to 1 \qquad (n \to \infty).$$

Si $1 < l \in \mathrm{I}$, soit

$$l^m = s, \qquad l^u = \sigma, \qquad \nu_m = \tau_s \alpha^{(ls)}, \qquad \omega_i^{-2} = \sum_{m=u} \nu_m^{-1},$$

pour tout $i$ pour lequel $\sigma \leqq i < l\sigma \; (u, m \in \mathrm{I})$.

Théorème 2. — *Supposons que* $\{\xi_n\}$ *est une suite de variables aléatoires en chaîne de Markoff (en général non homogène). Pour la stabilité normale forte relative de* $\{\xi_n\}$ *il suffit qu'il existe un* $l > 1 \; (l \in \mathrm{I})$ *pour lequel*

$$\sum_{n=1}^{\infty} \omega_n^{-2}\, \mathrm{D}\xi_n < +\infty. \tag{1}$$

*Si* $\xi_n \geqq 0 \; (n \in \mathrm{I})$ *et il y a des nombres* $a, b, c$ *pour lesquels*

$$a\alpha^{(s)} \leqq \alpha^{(ls)}, \qquad b\tau_s \leqq \tau_{ls} \leqq c\tau_s \qquad (m \geqq m_0,\; 1 < b < c,\; b^{-2} < a < 1),$$

*au lieu de* (1) *on peut prendre*

$$\sum_{n=1}^{\infty} [\tau_n^2 \alpha^{(n)}]^{-1}\, \mathrm{D}\xi_n < +\infty. \tag{2}$$

Théorème 3. — *Supposons que* $\{\xi_n\}$ *est une suite de variables aléatoires en chaîne de Markoff (en général non homogène).*

*a. Si* $\mathrm{M}\xi_n \geqq 0,\; \alpha_n > \lambda > 0 \; (n \in \mathrm{I}),\; \tau_n \to \infty \; (n \to \infty)$, *pour la stabilité normale forte relative de* $\{\xi_n\}$ *la condition*

$$\sum_{n=1}^{\infty} \tau_n^{-2}\, \mathrm{D}\xi_n < +\infty \tag{3}$$

*est suffisante; dans ce cas, si* $\xi_n \geqq 0 \; (n \in \mathrm{I})$, *les variables aléatoires* $\tau_n^{-1}\xi_i \; (1 \leqq i \leqq n \in \mathrm{I})$ *sont fortement asymptotiquement constantes.*

*b. Cette condition est la meilleure, dans le sens que si pour des suites quelconques de constantes non négatives* $\{b_n\}$, $\{\tau_n\}$, *la série*

$$\sum_{n=1}^{\infty} b_n \tau_n^{-2} \tag{4}$$

*diverge et* $\tau_n \to \infty \; (n \to \infty)$, *il est possible de construire une suite de variables aléatoires* $\{\xi_n\}$ *en chaîne de Markoff (non dégénérée dans une suite de variables aléatoires indépendantes) de manière que* $\mathrm{M}\xi_n > 0$, $\mathrm{M}\zeta_n = \tau_n$, $\mathrm{D}\xi_n = b_n$, $\alpha_n > \lambda > 0 \; (n \in \mathrm{I})$ *et* $\{\zeta_n\}$ *ne soit pas normalement fortement relativement stable.*

Soit $x^{-1}\varphi(x) \to 0\ (x \to \infty)$.

THÉORÈME 4. — *Si pour les variables aléatoires* $\{\xi_n\}$ *en chaîne de Markoff la suite* $\{\zeta_n\}$ *est fortement relativement stable et* $E_n = \{ |\xi_n - r_n| > \varepsilon\rho_n \}$, *la relation*

$$\sum_{n=1}^{\infty} P(E_n \mid E'_{n-1}) < +\infty \tag{5}$$

*est une condition nécessaire de la stabilité relative forte de* $\{\zeta_n\}$. *Si*

$$E_n = \{ |\xi_n - t_n| > \varepsilon.\varphi(\tau_n) \}, \qquad \tau_n \to \infty \quad (n \to \infty),$$

*la relation* (5) *n'est plus une condition nécessaire de la stabilité normale relative forte de* $\{\zeta_n\}$.

On peut comparer ces résultats avec ceux de [(9), (10).]

(*) Séance du 23 mars 1964.


(1) A. KHINTCHINE, *Giorn Ist. Ital. Attuari*, 7, 1936, p. 365-377.

(2) A. BOBROFF, *Mémoires (Outcheonie zapiski) de l'Université de Moscou*, 146, Mathématique 3, (149), p. 92-107.

(3) B. GNEDENKO et A. KOLMOGOROFF, *Grenzverteilungen von Summen unabhängiger Zufallsgrössen*, *Akademie-Verlag*, Berlin, 1960.

(4) B. GNEDENKO, *Bulletin (Les Izvestias) de l'Acad. des Sc. de l'U. R. S. S.*, série math., 1939, p. 181-232 et 643-647.

(5) D. RAÏKOFF, *Id.*, 1938, p. 323-338.

(6) A. RÉNYI, *Acta math.*, Acad. Sc. hung., 6, 1955, nos 3-4, p. 285-335.

(7) J. HAJEK et A. RÉNYI, *Id.*, 6, 1955, nos 3-4, p. 281-283.

(8) M. ROSENBLATT-ROTH, *Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und angewandte Gebiete*, I, 1963, p. 433-445.

(9) M. ROSENBLATT-ROTH, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 141, no 6, 1961, p. 1310-1312.

(10) M. ROSENBLATT-ROTH, *Id.*, 147, no 6, 1962, p. 1294-1295.


*(Faculté de Mathématique et Mécanique, Université de Bucarest, Roumanie.)*

MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS. — *Application du principe de l'indifférence matérielle à un milieu élastique matériellement polarisé.* Note (*) de M. **Georges Duvaut**, transmise par M. Henri Villat.

Les lois de comportement, c'est-à-dire les lois liant pour un matériau donné les contraintes et les déformations (au sens le plus large) ne sont pas des relations quelconques. Truesdell (1) a énoncé un certain nombre de principes auxquels elles doivent satisfaire. Nous nous intéresserons ici à un des plus fondamentaux de ceux-ci : le principe de l'indifférence matérielle qui exprime que ces lois ne dépendent pas de l'observateur, qu'en particulier elles sont les mêmes pour deux observateurs en rotation l'un par rapport à l'autre. Dans le cas d'un matériau où les contraintes se réduisent à un tenseur des contraintes symétrique et les efforts extérieurs à une densité de forces volumiques et surfaciques, et où les déformations sont définies par le gradient de la correspondance entre l'instant o et l'instant $t$, le principe de l'indifférence matérielle conduit à une réduction remarquable et bien connue (2).

Récemment Toupin (3) a développé pour un matériau avec énergie de déformation une loi de comportement où les contraintes sont représentées par un tenseur de forces de contraintes et un tenseur des couples de contraintes (milieu matériellement polarisé), et les déformations par les gradients au premier et au deuxième ordre de la déformation entre l'instant o et l'instant $t$. Nous nous proposons ici l'étude d'un matériau élastique sans énergie de déformation et possédant une loi de comportement semblable à la précédente. L'application du principe de l'indifférence matérielle conduit à une réduction caractéristique d'une telle loi de comportement.

1. *Notations.* — $a_\alpha$ sont les coordonnées du point courant dans le milieu non déformé (coordonnées de Lagrange) et $x_i$ sont les coordonnées du même point dans le milieu déformé à l'instant $t$. Nous avons

$$x_i = x_i(a_1, a_2, a_3, t), \qquad a_\alpha = a_\alpha(x_1, x_2, x_3, t).$$

Les $a_\alpha$ et les $x_i$ sont repérés dans des systèmes de coordonnées cartésiens. Le tenseur gradient **F** de la correspondance a les composantes $F_{i\alpha} = \partial x_i / \partial a_\alpha$ et il est non singulier (on notera aussi $\partial x_i/\partial a_\alpha = x_{i,\alpha}$).

Nous appellerons **K** le tenseur du troisième ordre dont les composantes sont :

$$K_{i\alpha\beta} = \frac{\partial^2 x_i}{\partial a_\alpha \partial a_\beta} \quad \text{ou} \quad x_{i,\alpha\beta}.$$

Nous connaissons bien la décomposition du tenseur **F**,

$$\mathbf{F} = \mathbf{RW} \quad \text{ou} \quad F_{i\alpha} = R_{i\gamma} W_{\gamma\alpha}, \tag{1}$$

où **R** est un tenseur orthogonal et **W** un tenseur symétrique.

(La notation **AB** représentera toujours le produit tensoriel contracté sur les indices intermédiaires des tenseurs **A** et **B**.)

On a les relations

$$W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\beta} = C_{\alpha\beta} = F_{i\alpha} F_{i\beta}, \tag{2}$$

$$R_{i\alpha} R_{i\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \qquad R_{i\alpha} R_{j\alpha} = \delta_{ij}. \tag{3}$$

On fait l'hypothèse de sommation sur l'indice répété dans les produits.

2. *Décomposition de* **K**. — En dérivant la relation (2) par rapport à $a_\gamma$, et en utilisant (1), on obtient

$$\Psi_{\alpha\beta\gamma} + \Psi_{\beta\gamma\alpha} = C_{\alpha\beta,\gamma}, \tag{4}$$

où l'on a posé

$$\Psi_{\alpha\beta\gamma} = W_{\alpha\delta} \Phi_{\delta\beta\gamma} \tag{5}$$

et

$$\Phi_{\delta\beta\gamma} = R_{i\delta} K_{i\beta\gamma}. \tag{6}$$

Les équations (4) se résolvent en

$$\Psi_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2} (C_{\alpha\beta,\gamma} + C_{\alpha\gamma,\beta} - C_{\beta\gamma,\alpha}) \tag{7}$$

et, en utilisant (5) et (6), on obtient la décomposition recherchée

$$K_{i\beta\gamma} = R_{i\alpha} \Phi_{\alpha\beta\gamma}, \qquad \text{avec} \quad \Phi_{\alpha\beta\gamma} = \mathbf{v}_{\alpha\delta} \Psi_{\delta\beta\gamma}, \tag{8}$$

où **v** est la matrice inverse de la matrice non singulière **W**.

Cette décomposition, qui peut aussi s'écrire,

$$\mathbf{K} = \mathbf{R}\mathbf{\Phi} \tag{9}$$

est intéressante car le tenseur du troisième ordre $\mathbf{\Phi}$ ne dépend que des quantités $W_{\alpha\beta}$ et $W_{\alpha\beta,\gamma}$ (ou $C_{\alpha\beta}$ et $C_{\alpha\beta,\gamma}$), c'est-à-dire des tenseurs **W** et grad **W** (ou **C** et grad **C**), ce qui représente 24 quantités indépendantes.

3. *Application du principe de l'indifférence matérielle.* — Nous considérons les lois de comportement du type

$$\begin{cases} \mathbf{\Sigma} = f(\mathbf{F}, \operatorname{grad} \mathbf{F}) & \text{ou} \quad \Sigma_{ij} = f_{ij}(F_{k\alpha}; F_{k\alpha,\beta}); \\ \mathbf{M} = g(\mathbf{F}, \operatorname{grad} \mathbf{F}) & \text{ou} \quad M_{ij} = g_{ij}(F_{k\alpha}; F_{k\alpha,\beta}), \end{cases} \tag{10}$$

où $\mathbf{\Sigma}$ est le tenseur du deuxième ordre des forces de contraintes et **M** le tenseur du deuxième ordre des couples de contraintes.

Le principe de l'indifférence matérielle exprime que si l'on fait un changement de base défini par la matrice orthogonale **Q** ($t$) dans le milieu déformé, les fonctions $f^\star$ et $g^\star$ qui relient les tenseurs $\mathbf{\Sigma}^\star$, $\mathbf{M}^\star$, $\mathbf{F}^\star$, $(\operatorname{grad} \mathbf{F})^\star$ dans le nouveau repère sont les mêmes fonctions $f$ et $g$, c'est-à-dire que nous devons avoir

$$\begin{cases} \mathbf{\Sigma}^\star = f(\mathbf{F}^\star, (\operatorname{grad} \mathbf{F})^\star), \\ \mathbf{M}^\star = g(\mathbf{F}^\star, (\operatorname{grad} \mathbf{F})^\star). \end{cases} \tag{11}$$

Si $\mathbf{Q}^T$ est la matrice transposée de $\mathbf{Q}$, on trouve facilement que

$$\Sigma^* = \mathbf{Q}\Sigma\mathbf{Q}^T, \quad \mathbf{M}^* = (\operatorname{Det}\mathbf{Q})\,\mathbf{QMQ}^T, \quad \mathbf{F}^* = \mathbf{QF}, \quad (\operatorname{grad}\mathbf{F})^* = \mathbf{Q}\operatorname{grad}\mathbf{F}.$$

On doit donc avoir

$$\mathbf{Q}\Sigma\mathbf{Q}^T = f(\mathbf{QF}, \mathbf{Q}\operatorname{grad}\mathbf{F}),$$
$$\operatorname{Det}(\mathbf{Q})\,\mathbf{QMQ}^T = g(\mathbf{QF}, \mathbf{Q}\operatorname{grad}\mathbf{F}).$$

$\mathbf{Q}$ étant orthogonale, $\operatorname{Det}\mathbf{Q} = \pm 1$.

En prenant $\mathbf{Q} = \mathbf{R}^T$ et en utilisant les réductions (1) et (9) on obtient

$$\Sigma = \mathbf{R}f(\mathbf{W}, \Phi)\,\mathbf{R}^T,$$
$$\mathbf{M} = (\operatorname{Det}\mathbf{R})\,\mathbf{R}g(\mathbf{W}, \Phi)\,\mathbf{R}^T.$$

Mais $\Phi$ est fonction de $\mathbf{W}$ et grad $\mathbf{W}$ seulement, d'où

$$(12)\quad \begin{cases} \Sigma = \mathbf{R}f_1(\mathbf{W}, \operatorname{grad}\mathbf{W})\,\mathbf{R}^T, \\ \mathbf{M} = (\operatorname{Det}\mathbf{R})\,\mathbf{R}g_1(\mathbf{W}, \operatorname{grad}\mathbf{W})\,\mathbf{R}^T. \end{cases}$$

Inversement, si $\Sigma$ et $\mathbf{M}$ sont données par les formules (12), le principe de l'indifférence matérielle est satisfait. En effet, soit

$$\Sigma = f(\mathbf{F}, \operatorname{grad}\mathbf{F}) = \mathbf{R}f_1(\mathbf{W}, \operatorname{grad}\mathbf{W})\,\mathbf{R}^T, \qquad \mathbf{Q}\Sigma\mathbf{Q}^T = \mathbf{QR}f_1(\mathbf{W}, \operatorname{grad}\mathbf{W})\,\mathbf{R}^T\mathbf{Q}^T$$

et

$$f(\mathbf{QF}, \mathbf{Q}\operatorname{grad}\mathbf{F}) = f(\mathbf{QRW}, \mathbf{QR}\Phi) = \mathbf{QR}f_1(\mathbf{W}, \operatorname{grad}\mathbf{W})\,(\mathbf{QR})^T,$$

donc $\mathbf{Q}\Sigma\mathbf{Q}^T = f(\mathbf{QF}, \mathbf{Q}\operatorname{grad}\mathbf{F})$. On procède de même avec $\mathbf{M}$.

On peut donc énoncer le résultat suivant :

Théorème. — *Pour que les lois de comportement* (10) *satisfassent au principe de l'indifférence matérielle, il faut et il suffit qu'elles soient de la forme*

$$\Sigma = \mathbf{R}f_1(\mathbf{W}, \operatorname{grad}\mathbf{W})\,\mathbf{R}^T,$$
$$\mathbf{M} = (\operatorname{Det}\mathbf{R})\,\mathbf{R}g_1(\mathbf{W}, \operatorname{grad}\mathbf{W})\,\mathbf{R}^T.$$

*où* $\operatorname{Det}\mathbf{R} = +1$ *ou* $-1$ *suivant que* $\mathbf{R}$ *est une transformation orthogonale propre ou impropre et* $f_1$ *et* $g_1$ *des fonctions arbitraires de* $\mathbf{W}$ *et* grad $\mathbf{W}$ (*ou* $\mathbf{C}$ *et* grad $\mathbf{C}$).

*Remarques.* — *a.* $\mathbf{M}$, tenseur des couples de contraintes n'est pas un tenseur véritable du deuxième degré car un couple est un vecteur axial. $\mathbf{M}$ peut donc se représenter par un tenseur antisymétrique $\tilde{\mathbf{M}}$ du troisième degré. On a la correspondance

$$\tilde{M}_{ijk} = \varepsilon_{ijl}M_{lk} \qquad \text{et} \qquad M_{pq} = \frac{1}{2}\varepsilon_{pij}\tilde{M}_{ijq}.$$

Si $\tilde{\mathbf{M}} = \tilde{g}(\mathbf{F}, \operatorname{grad}\mathbf{F})$ la réduction obtenue précédemment s'écrit ici :

$$\tilde{M}_{ijk} = \tilde{g}_{ijk}(\mathbf{F}, \operatorname{grad}\mathbf{F}) = R_{i\alpha}R_{j\beta}R_{k\gamma}\tilde{g}_{1\alpha\beta\gamma}(\mathbf{W}, \operatorname{grad}\mathbf{W}).$$

*b.* La réduction (12) peut être obtenue d'une façon complètement différente. Considérons ([4]) les vecteurs

$$\vec{V}_\alpha, \qquad \text{avec } \alpha = 1, 2, 3, \text{ de composantes } x^i_{,\alpha}$$

et

$$\mathbf{V}_{(\alpha\beta)}, \quad \text{avec} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, \text{ de composantes } x^i{}_{,\alpha\beta}.$$

Le principe de l'indifférence matérielle exprime alors que $\mathbf{\Sigma}$ est une fonction isotrope paire des neuf vecteurs précédents et $\mathbf{M}$ une fonction isotrope impaire des mêmes vecteurs. L'application des théorèmes généraux sur les invariants d'un système de vecteurs [5] redonne la décomposition (12).

4. *Comparaison avec les résultats obtenus par R. A. Toupin* [3]. — R. A. Toupin obtient, pour la partie symétrique du tenseur de forces de contraintes et pour la partie symétrique sur les deux derniers indices du tenseur du troisième ordre des couples de contraintes des résultats qui sont des cas particuliers de la réduction (12) obtenue ici. Ces résultats peuvent, en effet, s'écrire

$$t_{(pq)} = 2\rho \left[ \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial C_{\alpha\beta}} W_{\gamma\alpha} W_{\delta\beta} + \frac{2}{3} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial D_{\lambda\alpha\beta}} W_{(\gamma\alpha} \Phi_{\delta)\beta\lambda} \right] R_{p\gamma} R_{q\delta},$$

$$\tilde{m}_{p(qr)} = -\frac{4\rho}{3} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial D_{\lambda\alpha\beta}} W_{\gamma\alpha} W_{(\delta\beta} W_{\eta)\lambda} R_{p\gamma} R_{q\delta} R_{r\eta},$$

où

$$D_{\alpha\beta\lambda} = C_{\alpha\beta,\lambda} - \frac{2}{3} C_{\lambda(\alpha,\beta)} = \frac{1}{3} (C_{\lambda\alpha,\beta} - C_{\lambda\beta,\alpha}).$$

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) C. TRUESDEL et R. A. TOUPIN, *Handbuch der Physics*, Band III, n° 1.

(2) P. GERMAIN, *Cours de Mécanique du solide, Faculté des Sciences de Paris*, 1963-1964.

(3) R. A. TOUPIN, *Arch. for Rat. Mech. An.*, 11, n° 5, 1962.

(4) A. C. PIPKIN et R. S. RIVLIN, *Arch. for Rat. Mech. Anal.*, 4, 1959, p. 129.

(5) H. WEYL, *The classical groups*.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la possibilité d'observer les raies de Lyman dans les étoiles voisines du type* A0V. Note (*) de M. **Léo Houziaux**, transmise par M. Pol Swings.

La théorie des spectres stellaires permet de prévoir la présence de raies larges et intenses de la série de Lyman dans le spectre des étoiles A. L'existence, jusqu'ici hypothétique, d'une chromosphère autour de ces étoiles, caractérisée par une inversion de température ne pourrait guère affecter que les centres de raies.

De nombreux éléments contribueront à perturber l'aspect des raies de Lyman. On trouvera notamment entre 1050 et 912 Å, des raies dues à Be II, B II, C I, N I, O I, Mg II, Al II, Si II, P II, S II, Mn II, Fe II et Ni II, pour ne citer que les éléments les plus abondants.

Il faut remarquer que l'intensité de ces différentes raies dépend fortement de la température. Il en est d'ailleurs de même pour les raies de Lyman, dont le profil doit varier plus rapidement que le profil des raies correspondantes de la série de Balmer, lorsqu'on passe du type A 0 aux premiers types B. En effet, seul le degré d'ionisation de l'hydrogène intervient pour déterminer l'intensité des raies de Lyman, alors que dans le cas des raies de Balmer, un degré d'ionisation plus élevé est compensé par un accroissement de la population du second niveau par rapport au premier. Les types spectraux de A 0 à B 0 s'étendant sur un intervalle considérable de température, les classes spectrales traditionnelles ne seront sans doute plus suffisantes pour décrire adéquatement le spectre ultraviolet des étoiles chaudes.

On peut prévoir que l'observation des raies de Lyman sera principalement gênée par la présence des raies de l'hydrogène interstellaire. Nous n'examinerons pas ici l'absorption dans Ly $\alpha$, par suite des phénomènes particuliers qui peuvent affecter son profil dans l'atmosphère stellaire elle-même. L'analyse du profil des autres raies de Lyman est *a priori* susceptible de donner des indications précieuses sur la luminosité des étoiles chaudes, pour autant que leur température soit déterminée par un autre critère (par exemple, la distribution d'intensité dans le spectre continu).

Le coefficient d'absorption par atome, à une distance $\Delta\lambda$ du centre de la raie s'écrit

$$k(\Delta\lambda) = \frac{\sqrt{\pi}\, e^2}{mc} f \frac{1}{\Delta\nu_D} \mathrm{H}(a, v), \tag{1}$$

où $\mathrm{H}(a, v)$ représente la fonction de Hjerting ($v = \Delta\lambda/\Delta\lambda_D$). Les autres notations ont leur signification habituelle. La constante d'amortissement $a = \gamma/4\pi\,\Delta\nu_D$ est liée à la somme $\gamma$ des vies moyennes des niveaux

impliquées dans la transition étudiée. Dans le cas de l'hydrogène interstellaire, seul l'amortissement radiatif est à prendre en considération. Dans le voisinage du Soleil, la température cinétique de l'hydrogène interstellaire est de l'ordre de 100°K, ce qui conduit à une vitesse quadratique moyenne de 1,3 km/s pour le calcul de la demi-largeur Doppler $\Delta\nu_D$ ou $\Delta\lambda_D$. Comme $a \approx 10^{-3}$, nous avons adopté le développement classique

$$H(a, v) = e^{-v^2} + \frac{a}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v^2}\left[1 + \frac{3}{2v^2} + \frac{15}{v^4} + \ldots\right].$$

Selon Allen ([1]), la densité des atomes d'hydrogène interstellaire vaut, en moyenne 0,7 at.cm$^{-3}$. La profondeur optique à une distance $\Delta\lambda$ du centre de la raie peut donc s'écrire

$$(2) \qquad \tau(\Delta\lambda) = 0,7\, dk(\Delta\lambda),$$

si $d$ représente la distance (en cm) entre l'étoile et l'observateur, et en supposant que tous les atomes se trouvent dans le niveau $1s\,^2S_{1/2}$. Comme l'angle sous-tendu par l'étoile est très petit, l'intensité résiduelle I $(\Delta\lambda)$, après absorption par l'hydrogène interstellaire, s'exprime par

$$(3) \qquad I(\Delta\lambda) = I_0(\Delta\lambda)\, e^{-\tau(\Delta\lambda)},$$

$I_0(\Delta\lambda)$ représentant l'intensité reçue en l'absence de matière absorbante.

A l'aide des relations (1), (2) et (3) nous avons calculé les profils des raies Ly $\beta$, Ly $\gamma$, Ly $\delta$, Ly $\varepsilon$ et Ly 7.

Pour les étoiles d'un des plus proches amas galactiques, l'amas des Hyades, l'absorption est supérieure à 99 % sur une largeur de 0,5 Å autour du centre de Ly $\beta$. Pour Ly $\gamma$, cette largeur est de 0,16 Å. A mi-hauteur, la largeur des raies interstellaires pour Ly $\beta$, $\gamma$, $\delta$, $\varepsilon$ et 7 vaut respectivement 1,44, 0,42, 0,21, 0,10 et 0,064 Å, tandis que les largeurs équivalentes atteignent 1,90, 0,58, 0,28, 0,13 et 0,08 Å. Le tableau ci-dessous indique, pour Ly $\gamma$, la variation de la largeur à mi-hauteur et l'intensité (en Å équivalents) en fonction de la distance, en supposant une distribution uniforme de l'hydrogène interstellaire :

| Distance parsecs | 10 | 40,8 | 100 | 200 | 500 | 1 000 | 2 000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Largeur de Ly $\gamma$ (Å) | 0,22 | 0,42 | 0,66 | 0,96 | 1,52 | 2,10 | 3,04 |
| Largeur équivalente de Ly $\gamma$ (Å) | 0,27 | 0,56 | 0,87 | 1,24 | 1,96 | 2,77 | 3,91 |

La raie Ly $\gamma$, calculée pour une étoile AOV présente une largeur d'environ 15 Å; dans le cas d'étoiles situées à la distance des Hyades, ou plus près, il ne sera pas difficile de départager les composantes stellaire et interstellaire dans le profil complexe observé.

Par suite de l'extension des ailes dues à l'amortissement radiatif, la séparation des profils deviendra de plus en plus compliquée lorsque la distance augmentera.

Néanmoins, il semble que la composante photosphérique des raies de Lyman (sauf Ly $\alpha$) puisse être observée dans le spectre d'étoiles AOV situées dans une sphère de 500 parsecs autour du Soleil.

Dans le cas des étoiles AO III, AO I ou des étoiles B 0-B 5, l'accès aux raies photosphériques sera beaucoup plus délicat, par suite de l'étroitesse relative des raies. Le nombre de géantes et de supergéantes A se prêtant à de telles observations sera des plus restreints. Dans le cas des étoiles B éloignées, les raies de Lyman seront en grande partie d'origine interstellaire, et la mesure de leur intensité permettra une estimation facile de la quantité d'hydrogène atomique interstellaire. Dans les calculs précédents, nous avons ignoré les déplacements Döppler causés par la rotation galactique. Ce déplacement sera très faible ($\lesssim$ 0,03 Å) pour les étoiles situées à moins de 500 parsecs du Soleil.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) C. W. Allen, *Astrophysical Quantities*, Athlone Press, London, 2e éd., 1963, p. 253.

(*Harvard College Observatory, Cambridge, Massachusetts, U. S. A.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *L'équation de la chaleur, en régime transitoire, quand les propriétés thermiques dépendent de la température ou des coordonnées.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le problème du mur composite se traite de façon très approchée, sans calcul compliqué, selon l'idée directrice de la méthode de *Binder-Schmidt*, après une transformation de coordonnées.

Nos premiers travaux de thermocinétique visaient avant tout la mesure précise des propriétés thermiques; aussi avions-nous dû chercher des méthodes restant correctes, quand ces propriétés dépendaient de la température, circonstance inévitable, et alors nous réalisions le dispositif géométrique le plus simple. Mais, si l'on veut prévoir un fonctionnement, il faut simplifier le problème théorique en considérant, en première approximation, les propriétés comme indépendantes de la température et acceptant, par force, le dispositif tel qu'il est constitué. En particulier, on a fréquemment à étudier l'échauffement de murs d'épaisseur limitée, formés de la juxtaposition de plusieurs milieux. La méthode de Fourier permet d'intégrer un tel problème, même si les propriétés varient d'un point à l'autre, mais, si les calculs restent élémentaires, ils sont très lourds et même parfois d'une exécution décourageante. F. M. Camia a indiqué une procédure très normalisée [1] et à cause de cela si pratique malgré sa complication qu'elle est, sous forme numérique, d'usage courant dans son laboratoire.

Renonçant à des calculs rigoureux, d'autant plus inutiles que bien souvent les propriétés varient avec la température, nous nous sommes contenté d'une méthode approchée, à laquelle nous demandons seulement de conduire à des opérations très simples, quelques normalisations permettant même d'aborder des calculs littéraux. Pour ce faire, nous tirons parti des idées qui ont inspiré la méthode dite de *Binder-Schmidt*, dont souvent, malheureusement, on n'use pas très *correctement.* Cette méthode s'expose très facilement s'il s'agit d'un mur homogène dont la température, même variable, est imposée sur les deux faces. On opère par *pas à pas*, selon l'épaisseur *et* le temps : le mur est partagé en tranches $\Delta x$ et l'élément de temps vaut $\Delta t = c\rho\,(\Delta x)^2/2\lambda$. $c\rho$ est la chaleur spécifique volumique, $\lambda$ la conductivité. Dans ces conditions, une *construction* géométrique des plus simples permet de trouver, dans chaque tranche, la température à l'instant $(t + \Delta t)$; mais, cette construction élégante, les auteurs cherchent à la *conserver*, à temps et à contretemps. Notre procédure vise seulement, dans ce même cadre, à user toujours de façon correcte, de l'idée fondamentale, d'autant plus intéressante qu'elle

correspond bien au cheminement progressif de la chaleur, et qu'on tend vers la solution rigoureuse lorsque le temps atteint des valeurs notables.

Le caractère essentiel, de la procédure que nous reprenons, n'est pas de conduire à une jolie construction géométrique : il s'agit seulement d'une méthode de *pas à pas* à *deux* coordonnées, dont les échelons sont *liés* entre eux de manière telle que le calcul soit *convergent*. Il n'est donc pas question de tout ramener, de force et trop tôt, à des températures et à des différences secondes. Le pas à pas doit reposer sur une stylisation à laquelle *on se tient* et *à partir* de laquelle on exprime les lois de la chaleur, que la chose soit élégante, ou non. Un échelon est un mur d'épaisseur $\Delta x$, infiniment conducteur et donc absolument *isotherme*, recouvert sur chaque face d'une couche résistante *immatérielle*, de densité $\Delta x/2\lambda$. Le flux de chaleur tombant sur lui est le quotient de la différence de température avec l'échelon précédent, par la somme des deux résistances interposées, et l'excès du flux entrant sur le flux sortant sert à échauffer l'échelon. Ceci est vrai, que les deux échelons consécutifs appartiennent, *ou non*, au même milieu. Pour deux murs différents, $\Delta x$ et $\Delta x_1$ ne sont pas forcément égaux, puisque en particulier leur nombre doit être entier. Mais il faut prendre pour échelon $\Delta t$, en vue de la convergence, *la plus petite* des quantités $c\rho\,(\Delta x)^2/2\lambda$. Ceci permet de traiter *tous* les problèmes, qu'il y ait, ou non, plusieurs milieux, alimentés en température ou en flux.

Si *plusieurs* milieux sont juxtaposés, une *transformation* de coordonnées apporte une simplification essentielle. On remplace la coordonnée $x$ par la transformée X telle que $dX = dx/\lambda\,(x)$. Le système est alors remplacé par un milieu de conductivité *unique* égale à 1 ; seul le coefficient de $\partial T/\partial t$, qui devient $\lambda\,(x)\,c\rho\,(x)$, soit $s^2\,(x)$, reçoit des valeurs *locales*. La subdivision en échelons se faisant d'une manière unique, $\partial\,(\lambda\,\partial T/\partial x)/\partial x$ devient la dérivée seconde $\partial^2 T/\partial X^2$ dans *tout* le système et nous ne manions que des *différences secondes*; il faut seulement tenir compte de la valeur moyenne de $s^2\,(x)$ dans chaque échelon. Quand on passe d'un milieu au suivant, on rencontre, en général, un échelon *mixte*, mais tout échelon étant individuellement isotherme, le $s^2$, qui joue le rôle de $c\rho$, se calcule pour un échelon mixte *proportionnellement* à sa composition.

Nous avons traité, par cette méthode, un mur composite (déjà étudié par la méthode rigoureuse de Fourier), formé (les unités sont C. G. S.-calorie) d'une couche de fonte ($l = 0,4$ — $c\rho = 0,80$ — $\lambda = 0,12$) et d'une couche d'aluminium ($l' = 1,92$ — $c'\rho' = 0,55$ — $\lambda' = 0,48$). L'épaisseur *réduite* du premier milieu est $0,4/0,12$, celle du second, $1,92/0,48$. Nous décomposons l'ensemble en six échelons $\Delta X$ valant chacun $11/9$. Le $s^2$ vaudra, pour les deux premiers, $\lambda c\rho$; pour le troisième, qui est mixte, $\lambda c\rho \times 65/44$; pour les trois derniers, $\lambda c\rho \times 11/4$.

Soit $\varphi$ la densité du flux thermique incident; on suppose le système isolé sur l'autre face. Posant $\varphi\,\Delta X = \varphi \times 11/9 = h$, et introduisant la température d'entrée $P = T_1 + h/2$, et la température auxiliaire $T_0 = T_1 + h$,

nous aurons la variation des températures $T_1, T_2, \ldots, T_5, T_6$ des six échelons, par les lois

$$T_1(t+\Delta t) = [T_0(t) + T_2(t)] \times \frac{1}{2},$$

$$T_2(t+\Delta t) = [T_1(t) + T_3(t)] \times \frac{1}{2},$$

$$T_3(t+\Delta t) = \left[T_2(t) + T_4(t) + T_3(t) \times \frac{21}{22}\right] \times \frac{22}{65},$$

$$T_4(t+\Delta t) = \left[T_3(t) + T_5(t) + T_4(t) \times \frac{7}{2}\right] \times \frac{2}{11},$$

$$T_5(t+\Delta t) = \left[T_4(t) + T_6(t) + T_5(t) \times \frac{7}{2}\right] \times \frac{2}{11},$$

$$T_6(t+\Delta t) = \left[T_5(t) + T_6(t) \times \frac{9}{2}\right] \times \frac{2}{11}.$$

La valeur initiale de $T_0$ est $h$, celle des autres $T_i$ est zéro. Avec les valeurs numériques considérées, l'échelon $\Delta t$ vaut 0,0717 s, le phénomène en question ne durant que quelques secondes. Le calcul de pas à pas conduit sans peine à $T(21\,\Delta t) \simeq T(1{,}5\text{ s})$. Il serait fastidieux de continuer, mais à ce moment (indépendamment des termes algébriques de calcul très facile), une seule fonction exponentielle décroissante du temps suffit à représenter la loi théorique : on la déduit empiriquement de $T_i(14\,\Delta t)$ et de $T_i(21\,\Delta t)$.

Le calcul rigoureux ayant donné pour $P/\rho$ les valeurs respectives 2,56, 3,51, 4,16, pour 7, 14 et $21\,\Delta t$, le calcul approché donne 2,64, 3,54, 4,18. En extrapolant jusqu'à $28\,\Delta t$ comme on vient de le dire, on trouve 4,69 au lieu de 4,67. La présente méthode, qu'on aurait pu croire très barbare, est donc, en fait, très satisfaisante.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) F. M. Camia, *Ann. Phys.*, 8, 1963, p. 107-115; *Rev. Gén. Therm.*, 3, 1964, p. 149-158.

THERMODYNAMIQUE. — *Étude d'un propulseur utilisant un propergol gélifié*. Note (*) de M. **Anselme Yaron**, présentée par M. Henri Moureu.

Le propulseur (*fig.* 1) est constitué par un réservoir cylindrique de propergol (1), fermé à l'une de ses extrémités par un couvercle (2). A l'autre extrémité du réservoir, est montée une paroi perforée (3), suivie d'un manchon (4) auquel est fixé un divergent conique. Sur le couvercle (2), est monté un raccord d'injection de gaz inerte sous pression, qui sert à extruder le propergol à travers la paroi perforée.

Le principe de fonctionnement du propulseur consiste à extruder le propergol gélifié à travers la paroi perforée, et à allumer les « mèches » de propergol ainsi formées par extrusion. L'écoulement des gaz de combustion se fait par le manchon, en direction du divergent.

Cet écoulement, dont les valeurs caractéristiques, vitesse, pression, température, densité, énergie, débit massique, varient tout le long de l'axe du propulseur, est fonction, d'une part, de la géométrie de la paroi perforée et du manchon, et, d'autre part, de la vitesse de combustion qui, elle-même, dépend de la valeur de la pression statique des gaz en chaque point.

La forme des mèches de propergol en combustion (*fig.* 2) détermine l'aire du passage des gaz de combustion dans la partie du manchon occupée par elles. Cette forme est elle-même déterminée par la géométrie de la paroi d'extrusion et du manchon et par les paramètres de l'écoulement et de la combustion. L'analyse de l'écoulement peut se faire unidimensionnellement, étant donné la faible valeur de la composante radiale de la vitesse.

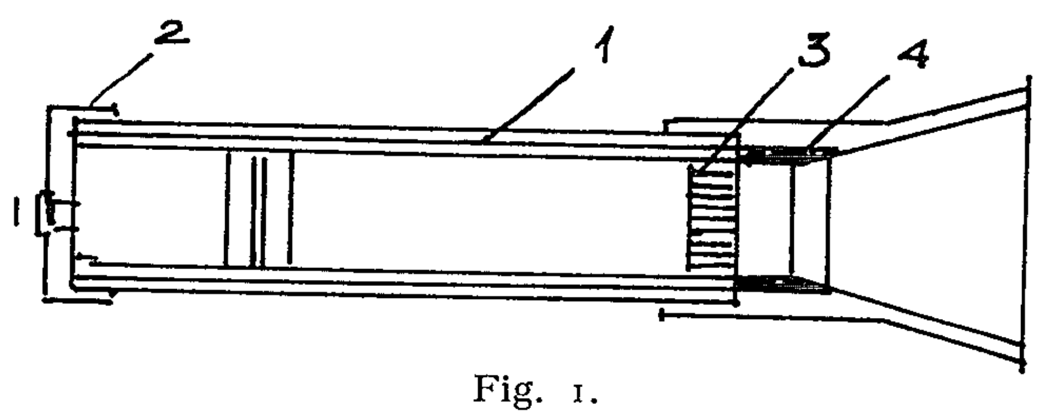



Fig. 1.

Les équations d'écoulement [(1), (2)], transformées en équations adimensionnelles, deviennent

$$a = 1 - pM\sqrt{(\gamma - 1)M^2 + 2},$$

$$-\frac{dp}{p}\,\frac{1 + \gamma M^2}{\gamma M^2} = \frac{dM^2}{M^2} - \frac{da}{a},$$

$$y = \sqrt{\frac{(1 + \eta)a - 1}{\eta a}},$$

$$y' = \frac{\sigma p^n}{\sqrt{1 - (\sigma p^n)^2}},$$

où $a$ est l'aire adimensionnelle de passage des gaz; $p$, la pression adimensionnelle; M, le nombre de Mach; $\sigma$, la vitesse adimensionnelle de combustion du propergol; $\bar{y}$, le rayon adimensionnel de la mèche; $y'$, la

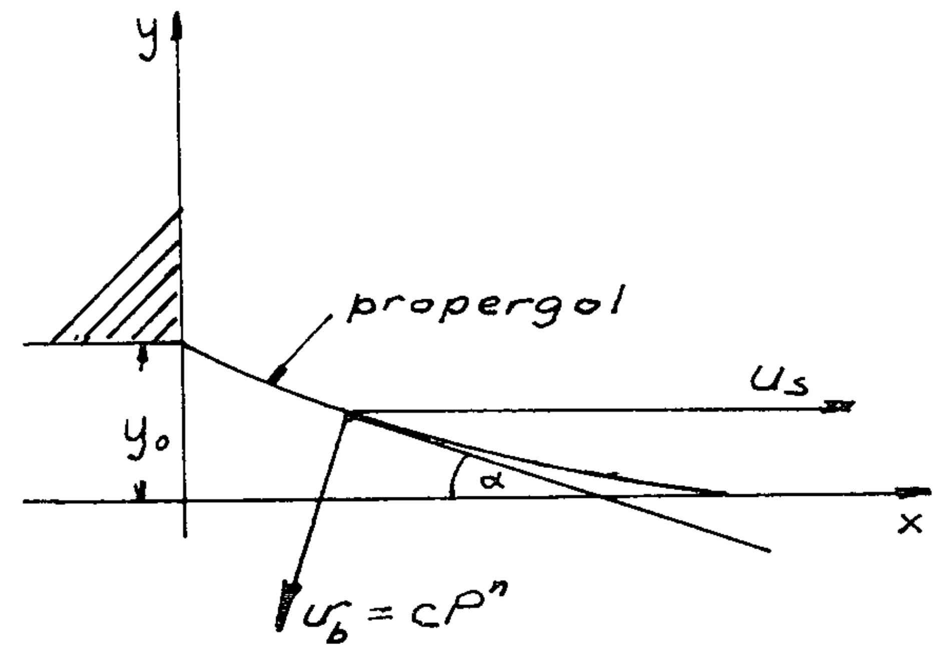



Fig. 2.

pente du profil de la mèche par rapport à l'axe du propulseur; $n$, l'exposant de la loi de combustion; $\eta$, le facteur de porosité de la paroi perforée.

Les figures 3 et 4 donnent la solution graphique du système d'équations.

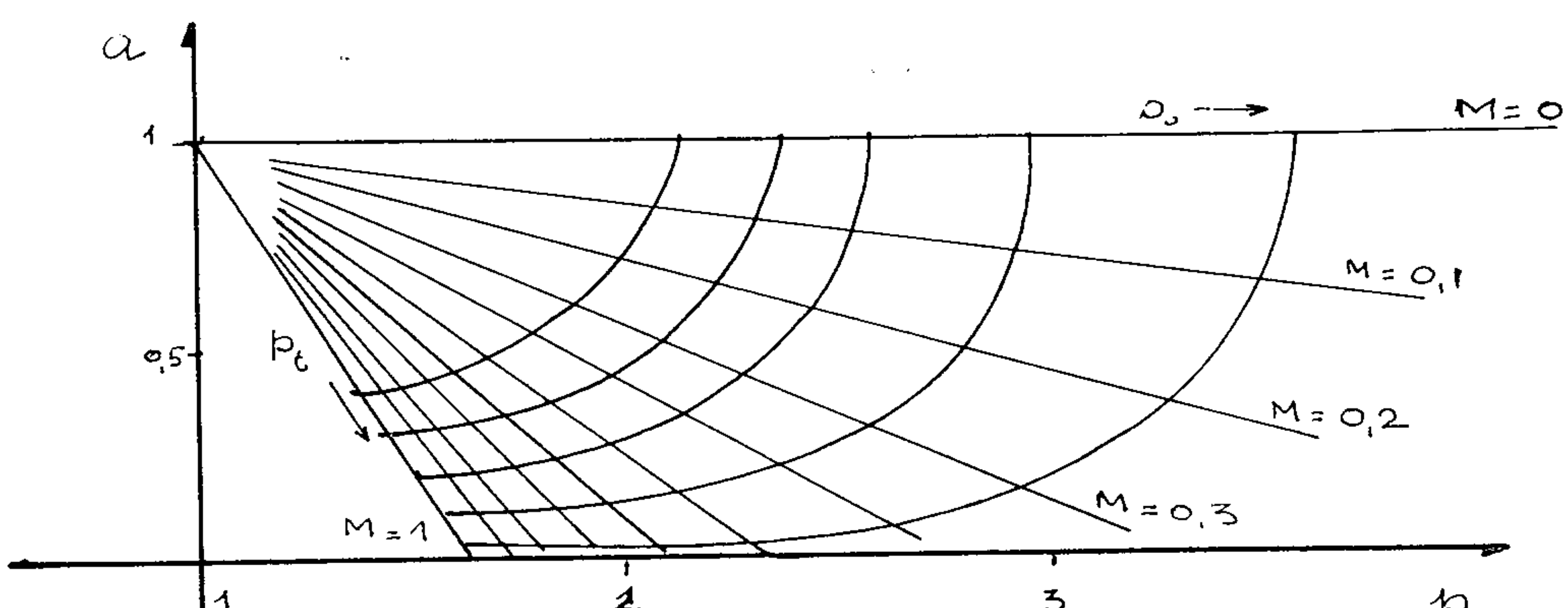



Fig. 3.

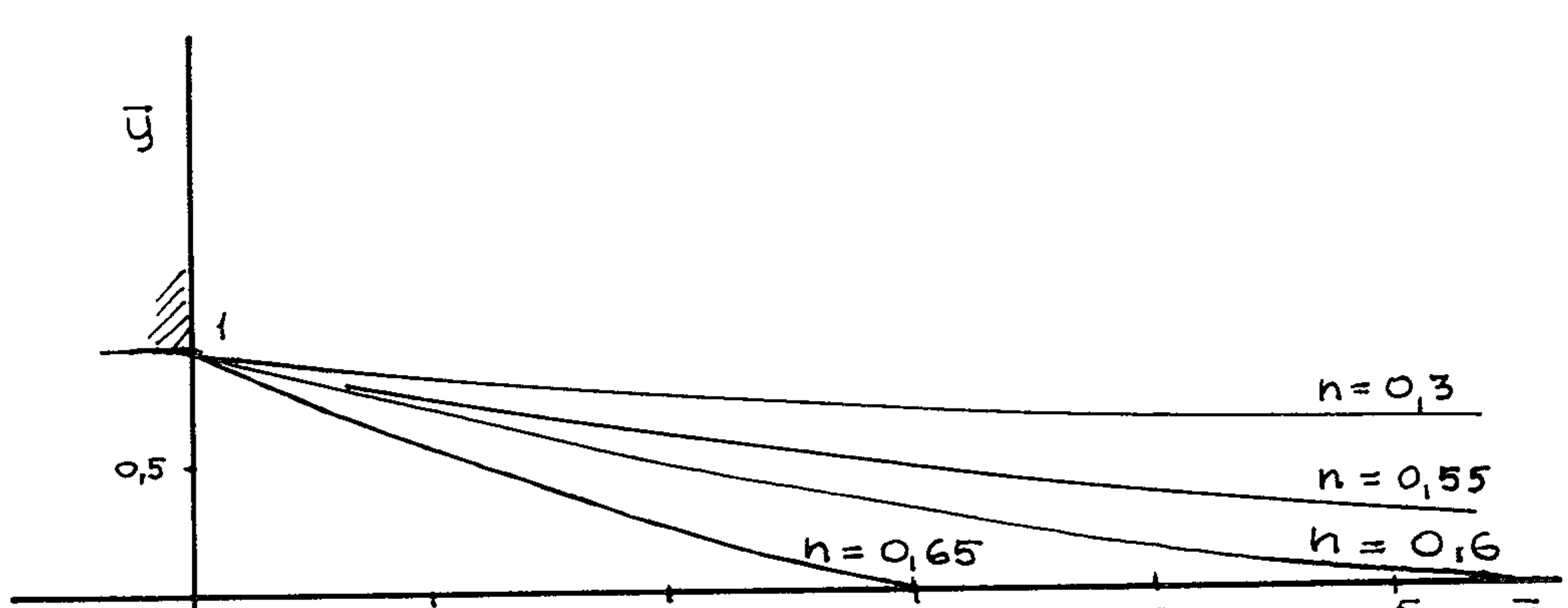



Fig. 4.

On arrive à la conclusion qu'il est possible d'obtenir la vitesse sonique dans une section du manchon située à une distance de la paroi d'injection égale à la hauteur de la mèche, si les paramètres du propergol et ceux de la géométrie de la paroi d'extrusion et du manchon, notamment la vitesse de combustion du propergol, la forme et la dimension des perforations de la paroi et le diamètre du manchon, sont convenablement choisis.

Les mesures de la vitesse de combustion qui ont été effectuées, pour plusieurs compositions de propergol gélifié, montrent qu'il est possible d'obtenir la vitesse sonique à une faible distance de la paroi d'extrusion.

A partir de la vitesse sonique, on obtient, dans le divergent, un écoulement supersonique.

Cette formule de propulseur permet d'obtenir une poussée, sans qu'il soit besoin de chambre de combustion à proprement parler. Elle offre également une possibilité, d'ailleurs limitée, de réglage de la poussée en faisant varier la vitesse d'extrusion du propergol.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) A. Shapiro, *Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow*, Roland Press, 1953, chap. 8, p. 219-264.

(2) S. S. Penner, G. S. Gill, E. F. Eckel et S. A. Williams, *Determination of Rocket Motor Combustion Parameters by means of a Diverging Reactor* (*Seventh Symposium International on Combustion*, Butterworth's Scientific Publications, 1959, p. 712-724).

*(Laboratoire d'Aérothermique du Centre National de la Recherche Scientifique, 4 ter, route des Gardes, Meudon, Seine-et-Oise.)*

ÉLECTRONIQUE. — *Compteur rapide à diodes tunnel*, 200 MHz. Note (*) de M. **Hubert Dugas**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'auteur décrit un compteur réalisé à partir de mémoires à diodes tunnel décrites dans une Note précédente [1]. Il montre que le temps de résolution de la décade est seulement le temps de commutation des diodes tunnel.

En utilisant deux mémoires identiques en série, il a réalisé un compteur 100 MHz (*fig.* 7).

Au départ les deux mémoires sont vides et aucune diode ne monte car les diodes 0 et 5′ sont au bas potentiel. Par une impulsion de commande on fait monter la diode 0 et la série A se remplit. La diode 5 en montant commande le transistor avalanche et la même impulsion qui remet la série A à zéro, fait monter la diode 5′, la série B va donc succéder à la série A.

Le temps de résolution (temps séparant l'impulsion qui fait monter la diode 5 et le moment où la diode 5′ est montée) est alors de 4 + 2 + 4 = 10 ns (temps de montée de la diode 5 + retard et temps de montée du transistor avalanche + temps de montée de la diode 5′).

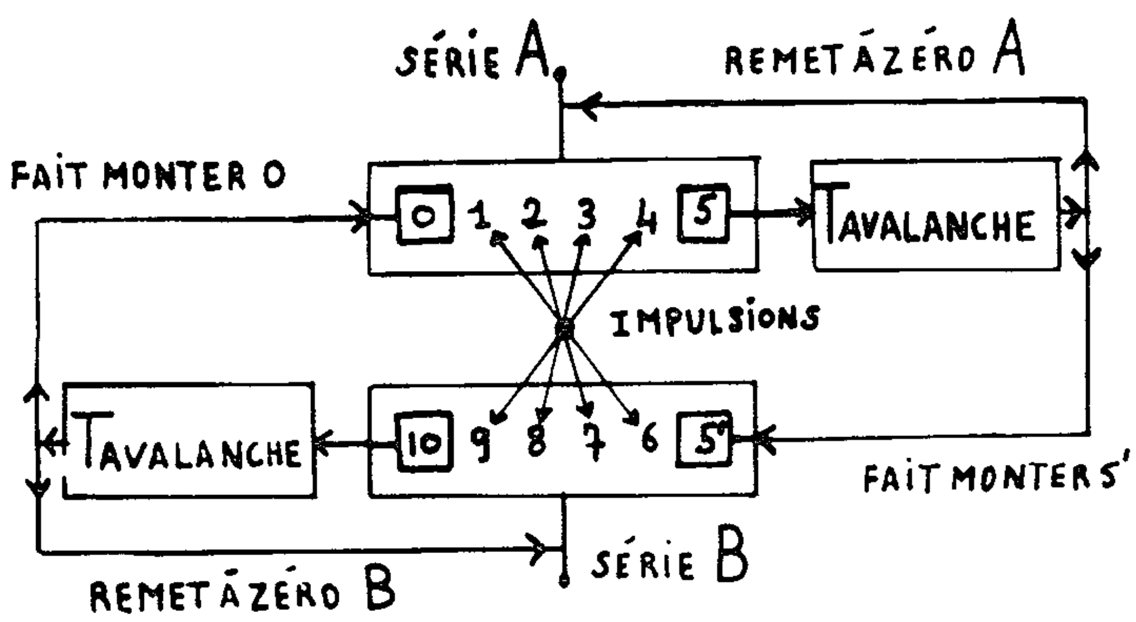



Fig. 7.

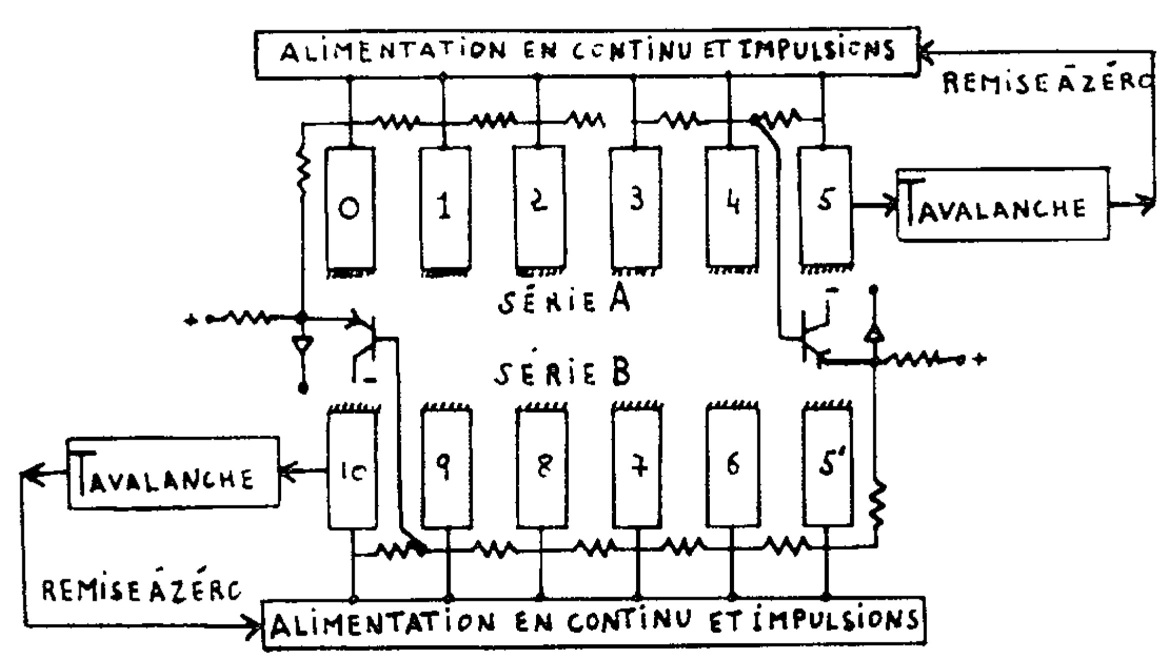



Fig. 8.

Il semble que ce temps de résolution soit une limite pour de nombreux compteurs dans lesquels on insère entre les diodes tunnel des éléments amplificateurs. Cependant, nous pensons que la combinaison diode tunnel-transistor avalanche dont on ne parle pas dans la littérature est une solution

Impulsions

Diode 2

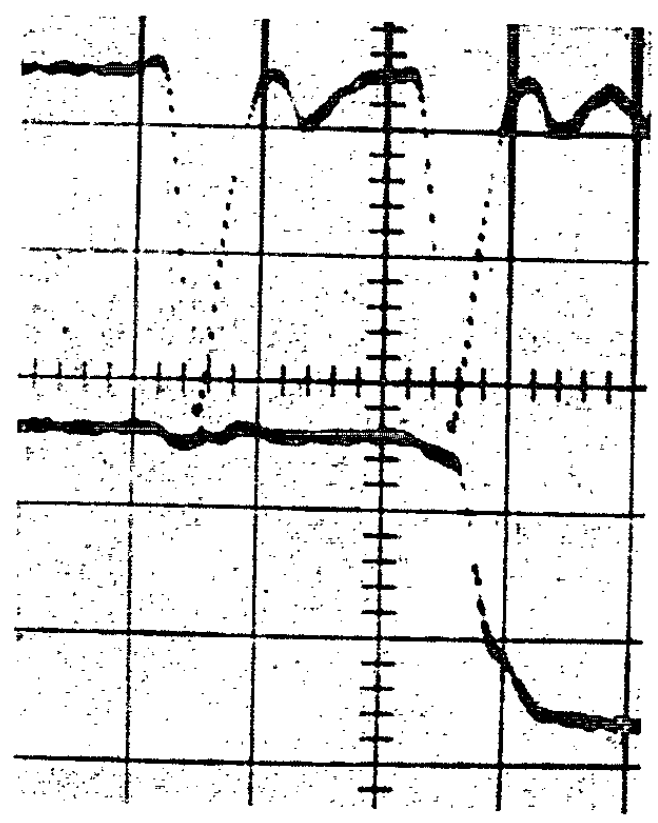


Fig. 9.

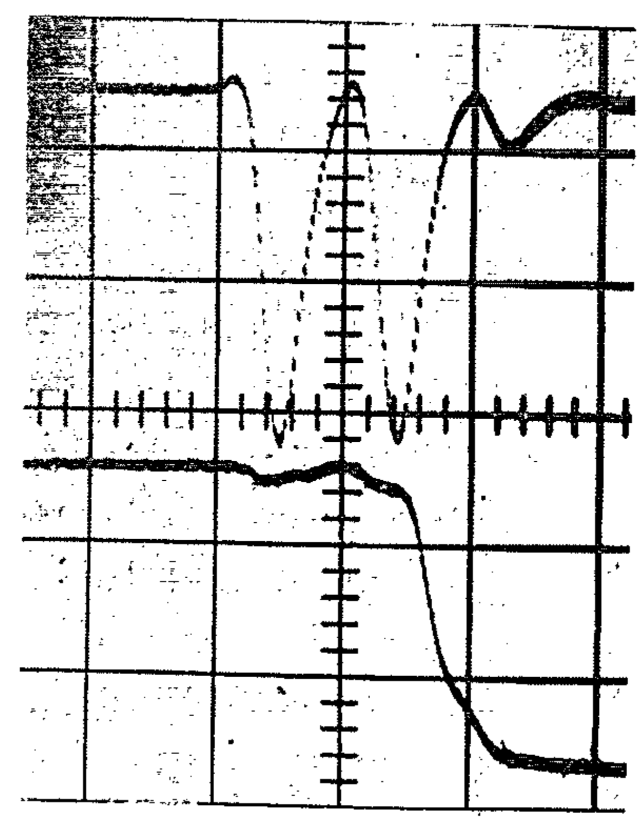


Fig. 11.

Diode 1

Diode 2

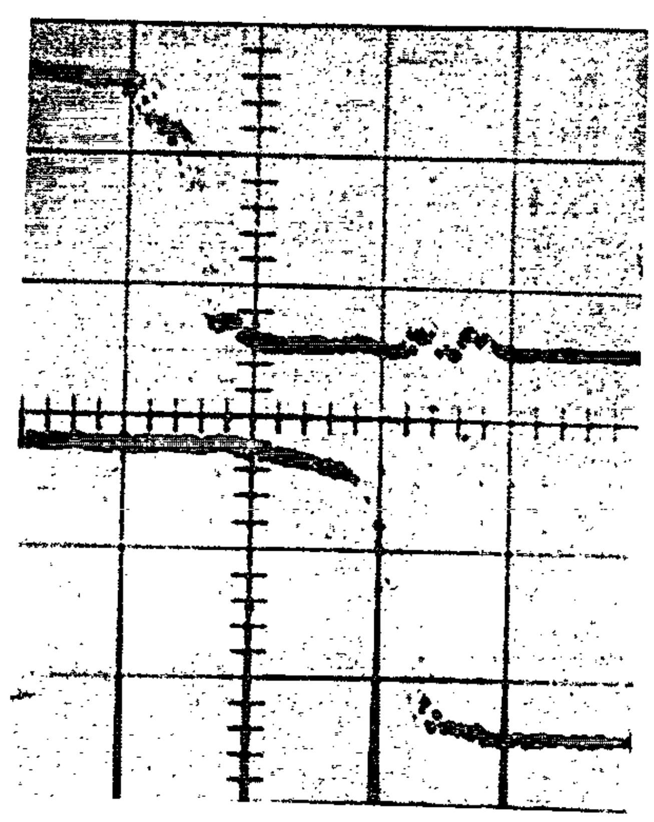


Fig. 10.

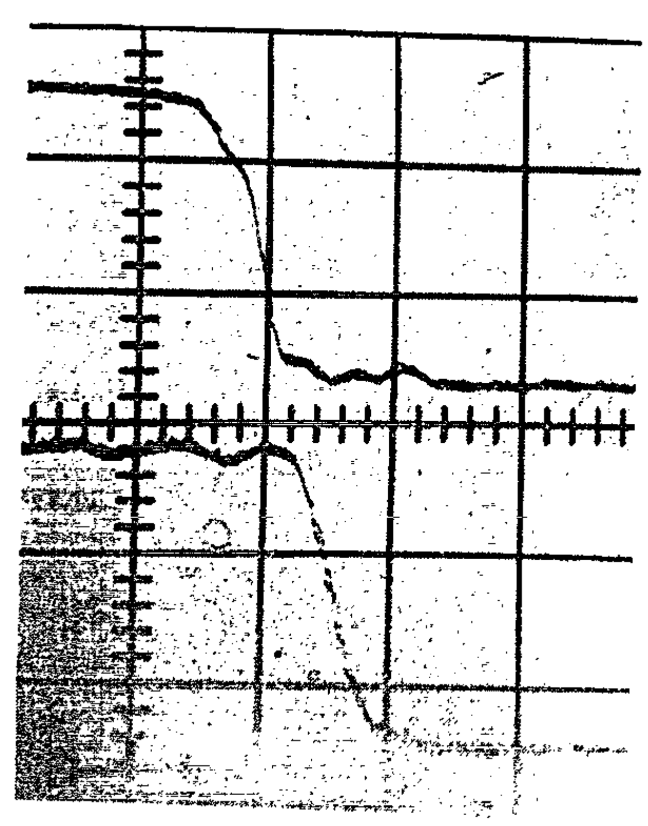


Fig. 12.

Horizontalement : 5 ns/cm pour toutes les figures.
Verticalement : trace du haut, *fig.* 9 et 11 : 500 mV/cm; toutes les autres traces : 200 mV/cm.
Oscilloscope 661 Tektronix, équipé du tiroir deux voies 4 S 1.

avantageuse dans certains cas précis où l'on recherche la transmission la plus rapide d'un signal dont la fréquence de récurrence n'est pas très élevée.

Nous pouvons par une légère modification diminuer de moitié le temps de résolution de ce compteur (*fig.* 8).

Supposons que toutes les diodes soient au bas potentiel. Le comptage commence en appliquant une impulsion sur la diode 0.

La série 1, 2, 3, 4, 5 se remplit et se remet à zéro. Mais 4 en montant permet à 5′ de monter en même temps que 5, donc la série 6, 7, 8, 9, 10 succède sans retard à la série 1, 2, 3, 4, 5. De même, 9 en montant va permettre à 10 et 0 de monter.

Nous pensons améliorer le temps de montée de chaque étage en montant la diode sur un circuit spécial qui offrirait en outre la possibilité de compenser la dissymétrie due à la dispersion des valeurs du courant de pic et de la capacité.

*Contrairement aux compteurs usuels à diodes tunnel le temps de résolution est alors seulement le temps de montée des diodes*, dans les conditions précédemment décrites où l'on se réfère à la droite de charge de la figure 3.

Comme le dépassement $\Delta I/I_p$ dû aux impulsions doit être faible pour éviter que deux diodes ne montent en même temps, il y aura un léger temps de retard au déclenchement, mais ce retard n'excède pas 0,5 ns.

Nous avons photographié les formes d'ondes pour des impulsions distantes de 10 ns (*fig.* 9 et 10) et 5 ns (*fig.* 11 et 12).

Dans chaque cas on voit les diodes 1 et 2 monter successivement à l'arrivée d'impulsions. Les deux voies de l'oscilloscope utilisé étant rigoureusement synchronisées, la trace correspondant à la diode 2 qui est commune à toutes les photographies peut être prise comme repère des temps pour juxtaposer les figures.

On voit que le temps de résolution de 5 ns ne dépend plus que du coefficient $C/I_p$ des diodes, qui est en quelque sorte leur facteur de mérite.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 856.

(*Laboratoire d'Électronique appliquée de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Rôle de la dissociation dans les phénomènes d'ionisation de l'hydrogène dans une décharge pulsée.* Note (*) de M. **Claude Breton**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie théoriquement l'importance de la dissociation des molécules d'hydrogène dans une décharge pulsée au cours des phénomènes transitoires conduisant à un plasma supposé homogène et parfaitement confiné, de protons et d'électrons. On compare les résultats à ceux obtenus en supposant les molécules d'hydrogène complètement dissociées au début du processus. Les vitesses d'ionisation obtenues dans ces deux cas sont sensiblement différentes.

Dans l'étude théorique de l'ionisation de l'hydrogène en fonction du temps, au sein d'une décharge pulsée, on a jusqu'à maintenant ([1]) négligé la dissociation des molécules d'hydrogène en supposant que la décharge débutait dans un gaz d'atomes. Dans le calcul qui suit, on suppose, par contre, un gaz d'hydrogène moléculaire dont le nombre de molécules par centimètre cube est désigné par N à l'instant $t = 0$. A cet instant, un certain nombre d'électrons, $N_e$ par centimètre cube, existe dans la chambre. Ils sont nécessaires à l'amorçage des phénomènes ($N_e/N$ sera pris de l'ordre de 0,01, valeur en accord avec les mesures expérimentales). Au temps $t = 0$, on suppose ces électrons portés à une température $T_e$ qui restera constante pendant la durée des phénomènes. Cette température est choisie suffisante pour que la recombinaison soit négligeable devant l'ionisation ($T_e > 5$ eV). On suppose, en outre, que l'excitation ne joue pas de rôle appréciable dans les vitesses de réaction, c'est-à-dire que les densités de particules et les dimensions du volume réactionnel sont assez petites pour que les phénomènes d'ionisation soient gouvernés uniquement par les chocs d'électrons sur les niveaux fondamentaux.

Un grand nombre de réactions sont possibles. On a d'abord laissé de côté celles ayant une section efficace très petite, ne conservant que les processus d'une importance comparable. Le calcul a montré que, parmi ceux-ci, certains ne jouaient qu'un rôle secondaire. C'est le cas, par exemple, de la recombinaison dissociative d'un électron et d'un ion moléculaire $H_2^+$ ou de la formation de l'ion triatomique $H_3^+$. Ils ont été négligés.

Ont été conservées, les quatre réactions suivantes :

$$(a)\quad \begin{cases} H_2({}^1\Sigma_g) + e \rightarrow H_2({}^3\Sigma_u) + e \rightarrow H^0 + H^0 + e, \\ H_2({}^1\Sigma_g) + e \rightarrow H_2({}^3\Sigma_g) + e \rightarrow H_2({}^3\Sigma_u) + h\nu + e \rightarrow + H^0 + H^0 + e, \end{cases}$$

$$(b)\quad H_2({}^1\Sigma_g) + e \rightarrow H_2^+({}^2\Sigma_g) + 2e,$$

$$(c)\quad H_2^+({}^2\Sigma_g) + e \rightarrow H_2^+({}^2\Sigma_u) + e \rightarrow H^0 + H^+ + e,$$

$$(d)\quad H^0 + e \rightarrow H^+ + 2e.$$

On suppose que les produits de réaction qui possèdent de l'énergie cinétique (en moyenne quelques électrons-volts) restent dans le volume réactionnel.

A chacune de ces réactions est associée une section efficace. Certaines ont été calculées [(2), (3), (4)], d'autres ont été mesurées [(5), (6)].

Les deux premières réactions ont été groupées : elles ont une section efficace de la même forme, un seuil voisin et donnent le même résultat. La détection du rayonnement émis permet, en principe, de suivre la dissociation de $H_2$.

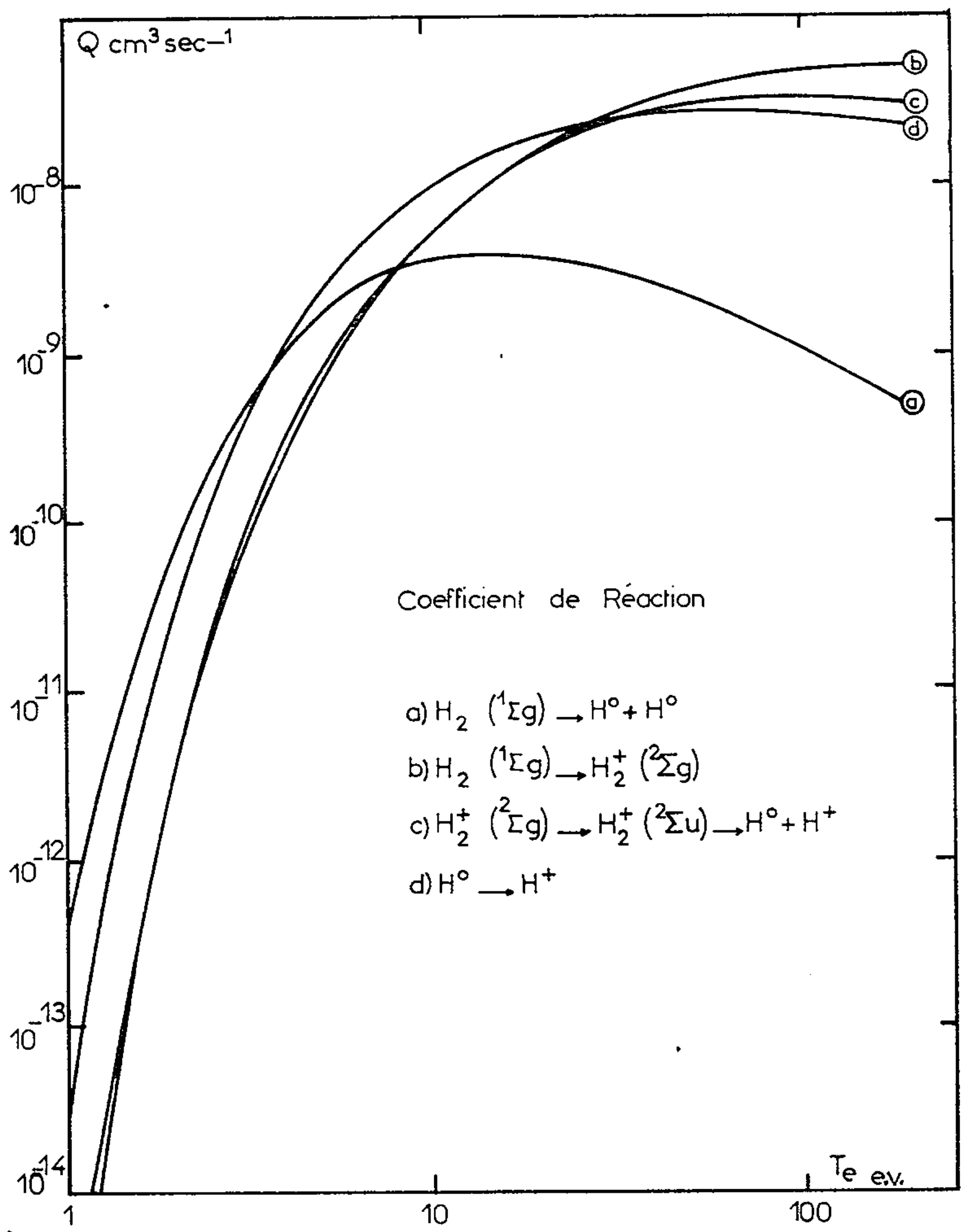



Fig. 1.

Pour chaque réaction, on a calculé un coefficient Q lié à la section efficace $\sigma(v)$ et à la loi de distribution des vitesses des électrons, $f(v)\,dv$ par l'expression

$$Q = \int_{v_0}^{\infty} \sigma(v)\, v f(v)\, dv,$$

où $v_0$ est la vitesse des électrons correspondant à l'énergie de la réaction. On suppose une distribution maxwellienne à la température $T_e$. La figure donne la valeur de ce coefficient en fonction de $T_e$ pour les quatre réactions considérées ici.

Désignons par $n_{H_2}$, $n_H$, $n_{H_2^+}$, $n_{H^+}$, $n_e$ le nombre par centimètre cube de molécules, d'atomes, d'ions moléculaires de protons et d'électrons. Le taux de variation de la densité d'une espèce donnée est, à chaque instant, égal au nombre de réactions par unité de volume donnant naissance à cette espèce moins le nombre de réactions la détruisant :

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = -Q_a n_{H_2} n_e - Q_b n_{H_2} n_e,$$

$$\frac{dn_H}{dt} = 2 Q_a n_{H_2} n_e + Q_c n_{H_2^+} n_e - Q_d n_H n_e,$$

$$\frac{dn_{H_2^+}}{dt} = Q_b n_{H_2} n_e - Q_c n_{H_2^+} n_e,$$

$$\frac{dn_{H^+}}{dt} = Q_c n_{H_2^+} n_e + Q_d n_H n_e.$$

$$n_e = n_{H^+} + n_{H_2^+}.$$

Il est commode de donner la solution de ce système, sous une forme indépendante de la densité. Posons

$$u = \frac{n_{H_2}}{N}, \quad v = \frac{n_H}{N}, \quad x = \frac{n_e}{N}, \quad y = \frac{n_{H_2^+}}{N}, \quad z = \frac{n_{H^+}}{N}$$

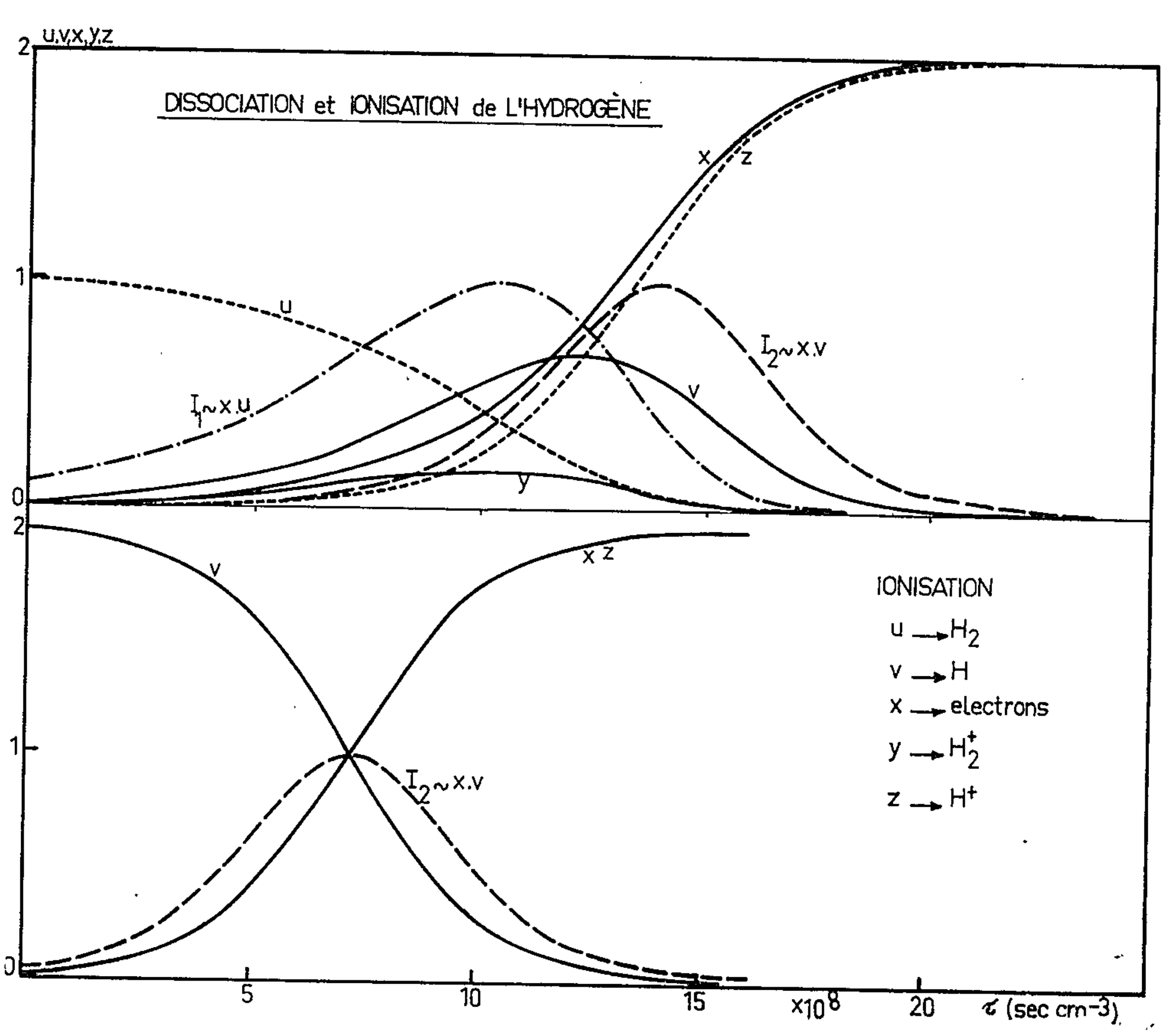



Fig. 2.

et définissons une nouvelle variable $\tau = Nt$. Le système ci-dessus s'écrit alors

$$\frac{du}{d\tau} = -x(Q_a + Q_b)u,$$

$$\frac{dv}{d\tau} = x(2Q_a u + Q_c y - Q_d v),$$

$$\frac{dy}{d\tau} = x(Q_b u - Q_c y),$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x(Q_c y + Q_d v),$$

$$x = y + z.$$

Dans le cas traité, $Q_a$, $Q_b$, $Q_c$, $Q_d$ sont des constantes puisqu'on suppose la température électronique constante. La figure 2 *a* donne les résultats obtenus pour $kT_e = 8$ eV. Sur le même diagramme, on a porté les produits $xu$ et $xv$ normalisés à l'unité et qui sont proportionnels à l'intensité d'une raie de la molécule et de l'atome respectivement. Si l'on suppose maintenant les molécules d'hydrogène complètement dissociées au temps $t = 0$, on obtient en utilisant les mêmes notations :

$$\frac{dx}{d\tau} = Q_d x(2 - x),$$

$$x + v = 2, \qquad z = x.$$

La figure 2*b* donne la solution de ce système pour les mêmes conditions. La raie atomique passe par un maximum à une valeur de $\tau$ deux fois plus faible que dans le cas précédent. Si l'on tient compte de la dissociation, il faut introduire une température de 11 eV pour que la raie atomique ait son maximum à la même valeur de $\tau$ (soit $\tau = 7.10^8$).

Il s'ensuit que si l'on se propose de déterminer la température électronique à partir de l'évolution dans le temps des raies de l'atome d'hydrogène, négliger la dissociation conduit à une sous-estimation importante de la température.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) C. Breton, *Proceedings of the 5th International Conference on Ionization phenomena in Gases* (Munich, 1961), Association Euratom-C. E. A., Fontenay-aux-Roses, Rapport EUR-CEA-FC 203, avril 1963.

(2) L. A. Edelstein, *Nature*, 182, 1958, p. 932.

(3) H. F. Newhall, *Phys. Rev.*, 62, 1942, p. 11.

(4) M. Grysinski, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 374.

(5) J. T. Tate et P. T. Smith, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 270.

(6) W. L. Fite et R. T. Brackmann, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1141.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Systèmes polyphasés invariants lors du passage aux composantes symétriques dans le cas général.* Note (*) de M. **Roger Dunstetter**, transmise par M. Louis Néel.

On relie aux multiplicités des valeurs propres de $M_q$ le nombre, et aux vecteurs propres de $M_q$ la détermination des matrices indépendantes associées aux systèmes $q$-phasés invariants par rapport aux composantes symétriques.

La recherche du système $q$-phasé le plus général qui soit invariant par rapport aux composantes symétriques se ramène à celle d'une base sur l'espace des matrices réelles $C_q$ qui commutent avec la matrice unitaire $M_q$ de passage aux composantes symétriques ([1]). Il est donc important de déterminer en fonction de $q$ la dimension de cet espace.

*Dimension de l'espace des matrices réelles* $C_q$. — Parmi les matrices unitaires qui diagonalisent $M_q$, on peut montrer que certaines sont réelles, par exemple celles qu'on déduit des vecteurs propres déterminés selon la méthode exposée dans une Note précédente ([2]).

Désignons alors par $\gamma_q$ une matrice réelle qui réduise $M_q$ à une somme directe de sous-matrices $sI_{k(s)}$, où $I_{k(s)}$ est la matrice unité d'ordre $k(s)$, et où $k(s)$ est la multiplicité de la valeur propre $s$ de $M_q$

$$\gamma_q^{-1} M_q \gamma_q = I_{k(1)} \dotplus (-1) I_{k(-1)} \dotplus j I_{k(j)} \dotplus (-j) I_{k(-j)}. \tag{1}$$

Pour commuter avec une telle matrice, une matrice réelle $X_q$ doit être elle-même somme directe de sous-matrices, selon

$$X_q = X_{k(1)} \dotplus X_{k(-1)} \dotplus X_{k(j)} \dotplus X_{k(-j)}, \tag{2}$$

où $X_{k(s)}$ est la matrice la plus générale d'ordre $k(s)$.

La matrice réelle la plus générale qui commute avec $M_q$ est donc la matrice $\gamma_q X_q \gamma_q^{-1}$ associée à $X_q$, et l'espace vectoriel des matrices réelles $C_q$ a, par conséquent, pour dimension

$$\sum_{s=\pm 1, \pm j} k^2(s).$$

Une base formée de matrices symétriques et antisymétriques comptera

$$\sum_{s=\pm 1, \pm j} \frac{k(s)\,(k(s)+1)}{2} \quad \text{matrices symétriques,}$$

$$\sum_{s=\pm 1, \pm j} \frac{k(s)\,(k(s)-1)}{2} \quad \text{matrices antisymétriques.}$$

Si l'on se reporte au tableau des multiplicités des valeurs propres de $M_q$ ([2]), on en déduit les nombres effectifs des matrices de la base, selon les valeurs de $q$ (tableau I).

TABLEAU I.

| | | Nombre total de matrices réelles indépendantes $C_q$. | Matrices symétriques. | Matrices antisymétriques. |
|---|---|---|---|---|
| $q$ | $4m+1$ | $4m^2+2m+1$ | $2m^2+3m+1$ | $2m^2-m$ |
| | $4m+2$ | $4m^2+4m+2$ | $2m^2+4m+2$ | $2m^2$ |
| | $4m+3$ | $4m^2+6m+3$ | $2m^2+5m+3$ | $2m^2+m$ |
| | $4m+4$ | $4m^2+8m+6$ | $2m^2+6m+5$ | $2m^2+2m+1$ |

Ainsi, pour $q = 2, 3, 4, 6$, il existe respectivement 2, 3, 5, 8 matrices symétriques et 0, 0, 1, 2 matrices antisymétriques.

*Détermination des matrices* $C_q$. — Il résulte de la symétrie de la matrice $M_q$ que, si $V(s)$ et $W(s)$ sont les matrices colonnes de deux vecteurs propres réels de $M_q$ relatifs à la même valeur propre $s$, le produit $V(s)(W(s))'$ est une matrice réelle qui commute avec $M_q$ : on associe ainsi à toute base formée de vecteurs propres réels de $M_q$ une base sur l'espace des matrices réelles $C_q$. On obtient en particulier une base formée de matrices symétriques et antisymétriques en effectuant les opérations

$$V_i(s)\,(V_i(s))' = C_{ii}(s),$$
$$V_i(s)\,(V_j(s))' + V_j(s)\,(V_i(s))' = C^{+}_{ij}(s),$$
$$V_i(s)\,(V_j(s))' - V_j(s)\,(V_i(s))' = C^{-}_{ij}(s),$$

où l'on a $j > i$ et $i \in \{1, 2, \ldots, k(s)\}$.

Si l'on détermine la base de vecteurs propres réels par la méthode indiquée précédemment ([2]), les matrices $C_q$ obtenues présentent des symétries élevées, qui résultent de la symétrie présentée alors par les matrices $V_k(s)$, et qui facilitent la recherche de combinaisons plus simples (telles que $I_q$ et $M_q^2$).

*Application* :

$q = 3$ : on retrouve bien les matrices déjà obtenues ([1]).

$q = 6$ : les 10 matrices ci-dessous constituent une base pour $C_6$ :

$$I_6,\ M_6^2 = \begin{bmatrix} 1&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&1\\ 0&0&0&0&1&0\\ 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&1&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0 \end{bmatrix} \left\| \begin{matrix} 2&1&1&1&1&1\\ 1&0&0&0&0&0\\ 1&0&0&0&0&0\\ 1&0&0&0&0&0\\ 1&0&0&0&0&0\\ 1&0&0&0&0&0 \end{matrix} \right\| \begin{bmatrix} 3&0&0&0&0&0\\ 0&0&1&1&1&0\\ 0&1&0&1&0&1\\ 0&1&1&-1&1&1\\ 0&1&0&1&0&1\\ 0&0&1&1&1&0 \end{bmatrix}$$

$$\times \begin{bmatrix} 0&1&0&0&0&1\\ 1&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&-1&0&0\\ 0&0&-1&0&-1&0\\ 0&0&0&-1&0&0\\ 1&0&0&0&0&0 \end{bmatrix} \left\| \begin{matrix} 1&-2&0&1&0&-2\\ -2&0&0&0&0&0\\ 0&0&2&0&2&0\\ 1&0&0&3&0&0\\ 0&0&2&0&2&0\\ -2&0&0&0&0&0 \end{matrix} \right\| \begin{bmatrix} 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&-1&0&0\\ 0&0&0&1&0&0\\ 1&-1&1&2&1&-1\\ 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&-1&0&0 \end{bmatrix}$$

$$\times \begin{bmatrix} 0&0&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&-1&0\\ 0&1&-2&0&2&-1\\ 0&0&0&0&0&0\\ 0&-1&2&0&-2&1\\ 0&0&-1&0&1&0 \end{bmatrix} \left\| \begin{matrix} 0&1&-1&0&-1&1\\ -1&0&0&-1&0&0\\ 1&0&0&-1&0&0\\ 0&1&1&0&1&1\\ 1&0&0&-1&0&0\\ -1&0&0&-1&0&0 \end{matrix} \right\| \begin{bmatrix} 0&-2&1&2&1&-2\\ 2&0&1&1&1&0\\ -1&-1&0&0&0&-1\\ -2&-1&0&0&0&-1\\ -1&-1&0&0&0&-1\\ 2&0&1&1&1&0 \end{bmatrix}$$

*Conclusion.* — D'une façon générale, quel que soit $q$, il est possible de déterminer un système complet de matrices indépendantes qui commutent avec la matrice $M_q$. En pratique, lorsque $q$ n'a pas de valeurs particulières comme 3, 6, 8, 12, ..., les calculs se compliquent parce que les termes de la matrice $M_q$ cessent d'avoir des valeurs simples.

Les matrices symétriques peuvent toujours se représenter par des réseaux passifs, ainsi qu'on l'a vu (1) pour $q = 2, 3, 4$, alors que l'interprétation des matrices antisymétriques reste délicate.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) Ku, *Trans. Amer. Inst. Electr. Eng.*, 70, part. 1, 1951, p. 943-957.

(2) R. Dunstetter et E. Gudefin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3250.

*(Laboratoire d'Analogies de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique de Nancy.)*

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Transmission d'électrons monocinétiques à travers des feuilles métalliques minces.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, Membre de l'Académie, **Frantz Perrier**, **Pierre Verdier** et **Floréal Arnal**.

On a réalisé un dispositif qui permet de déterminer le coefficient de transmission de feuilles métalliques minces par un faisceau d'électrons monocinétiques (énergie comprise entre 50 et 240 keV). A partir de ces résultats expérimentaux, on obtient une formule qui détermine ce coefficient en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et de l'énergie des électrons par la seule connaissance du numéro atomique, de la masse atomique et de la densité de l'élément considéré.

Considérons un faisceau parallèle d'électrons, accélérés sous une tension E, tombant normalement sur une feuille métallique mince S, d'épaisseur $x$. Appelons $I_0$ le nombre des électrons qui arrivent sur S, par unité de temps; $I_r$, $I_a$, $I_t$ la fraction du nombre de ces électrons qui sont respectivement rétrodiffusés, absorbés et transmis. Entre ces grandeurs existe la relation

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \qquad \text{ou} \qquad \frac{I_r}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} + \frac{I_t}{I_0} = 1.$$

En désignant par R, A et T les coefficients de rétrodiffusion, d'absorption et de transmission, nous obtenons

$$R + A + T = 1. \tag{1}$$

La détermination de deux de ces coefficients entraîne la connaissance du troisième.

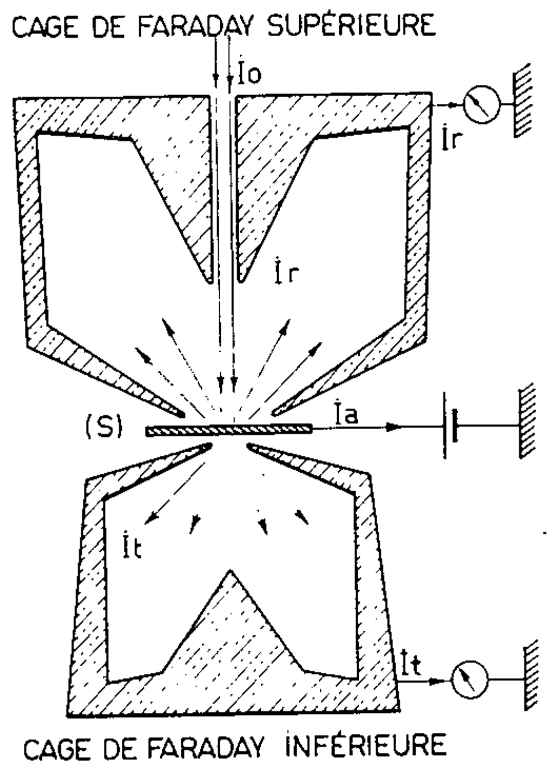



Fig. 1.

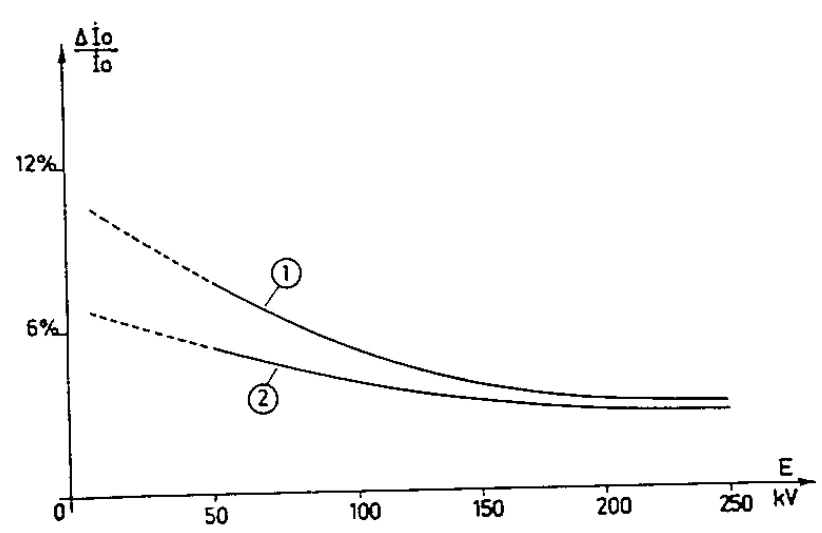



Fig. 2.

Le schéma du dispositif qui permet de mesurer les coefficients de transmission et de rétrodiffusion est représenté par la figure 1. Les électrons incidents arrivent sur l'échantillon placé entre les deux cages de Faraday, à travers un canal de 1,5 mm de diamètre percé dans la cage supérieure.

Un diaphragme limite le diamètre du faisceau à 200 μ environ. Un porte-cible permet de disposer sous le faisceau soit les différentes préparations, soit une ouverture de 1 mm de diamètre. La cage inférieure recueille les électrons directs en l'absence de cible, ou les électrons transmis.

Ce dispositif a été introduit à la place de la lentille intermédiaire, dans un microscope électronique dont la tension d'accélération peut varier d'une façon continue de 47 à 238 kV. La stabilisation de la tension a été réalisée à mieux que $10^{-3}$. Le condenseur et l'objectif de ce microscope servent à régler l'intensité du faisceau incident et son parallélisme (environ $10^{-3}$ rad).

*Étude critique du dispositif.* — Dans ce qui suit, nous nous occuperons uniquement du phénomène de transmission. Avant de présenter les résultats, nous indiquons la précision avec laquelle ils sont obtenus.

L'interaction du faisceau incident avec l'échantillon entraîne l'émission d'électrons secondaires. Il est facile de les éliminer en portant la préparation, par l'intermédiaire du porte-cible, à un potentiel $\varphi$ positif par rapport aux deux cages ([1]). La précision obtenue sur le coefficient de transmission dépendra de celle des courants mesurés. On peut s'assurer du bon fonctionnement de la cage de Faraday en faisant varier le potentiel $\varphi$.

Soit $I_0$ (— 100 V) le courant enregistré dans la cage inférieure en l'absence de cible lorsque le potentiel est $\varphi = -100$ V. Si l'on fait varier de façon continue la tension $\varphi$ jusqu'à une valeur nulle, on constate que cela n'entraîne pas de modification :

$$I_0(-100\text{ V}) = I_0(0\text{ V}).$$

Par contre, une polarisation inverse provoque une diminution de l'intensité; il vient alors

$$I_0(-100\text{ V}) = I_0(0\text{ V}) > I_0(+100\text{ V}).$$

Cela montre sans ambiguïté la bonne conception de notre récepteur, puisqu'il faut un potentiel extracteur pour inciter un certain nombre d'électrons à ressortir de la cage.

Il faut porter la cible à une tension positive afin que les électrons secondaires émis ne faussent pas les mesures. L'inégalité précédente montre alors que les valeurs de $I_0$ et de $I_t$ sont obtenues par défaut.

Il est nécessaire de déterminer l'ordre de grandeur de l'erreur introduite sur le coefficient de transmission.

Dans une série d'expériences ([2]), la cible a été portée à un potentiel de + 100 V par rapport à la cage et la variation $\Delta I_0/I_0$ est donnée par la courbe 1 (*fig.* 2).

Si l'on se place dans les conditions les plus défavorables, on voit (courbe 1, *fig.* 2) que l'erreur relative maximale sur le coefficient de transmission est de l'ordre de 8 à 10 % par défaut.

Afin de diminuer cette cause d'erreur, dans une deuxième série d'expériences, dont nous allons présenter plus loin les résultats, la polarisation positive de la cible était de 50 V [([3]), ([4])]. De plus, la cage de Faraday a été badigeonnée à l'aquadag, dont le facteur d'émission secondaire est plus faible que celui du cuivre. La variation de $\Delta I_0/I_0$ en fonction de E est représentée par la courbe 2 (*fig.* 2). L'erreur relative maximale sur T est de 4 à 5 % par défaut. Par conséquent, pour un échantillon de même nature et de même épaisseur, les valeurs trouvées dans la première série d'expériences doivent être inférieures à celles que nous indiquons plus loin. L'écart entre les deux ne devant pas excéder l'erreur maximale admise.

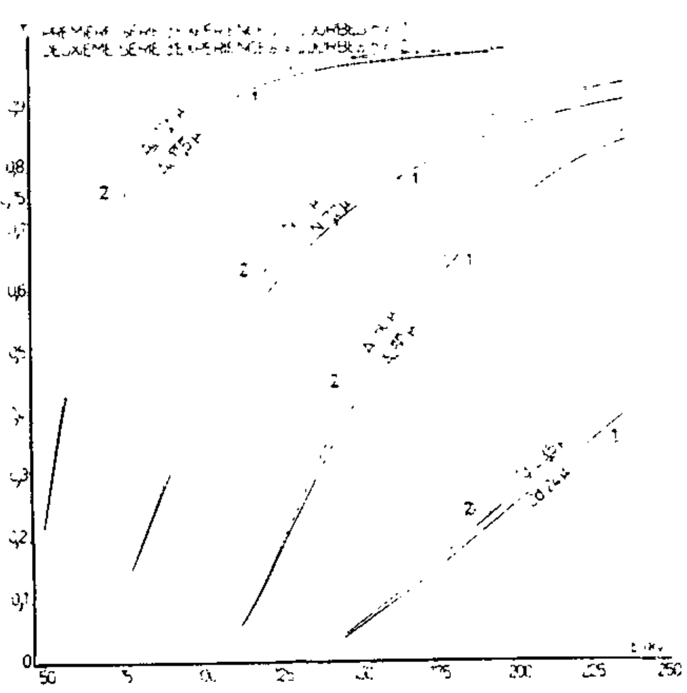


Fig. 3.

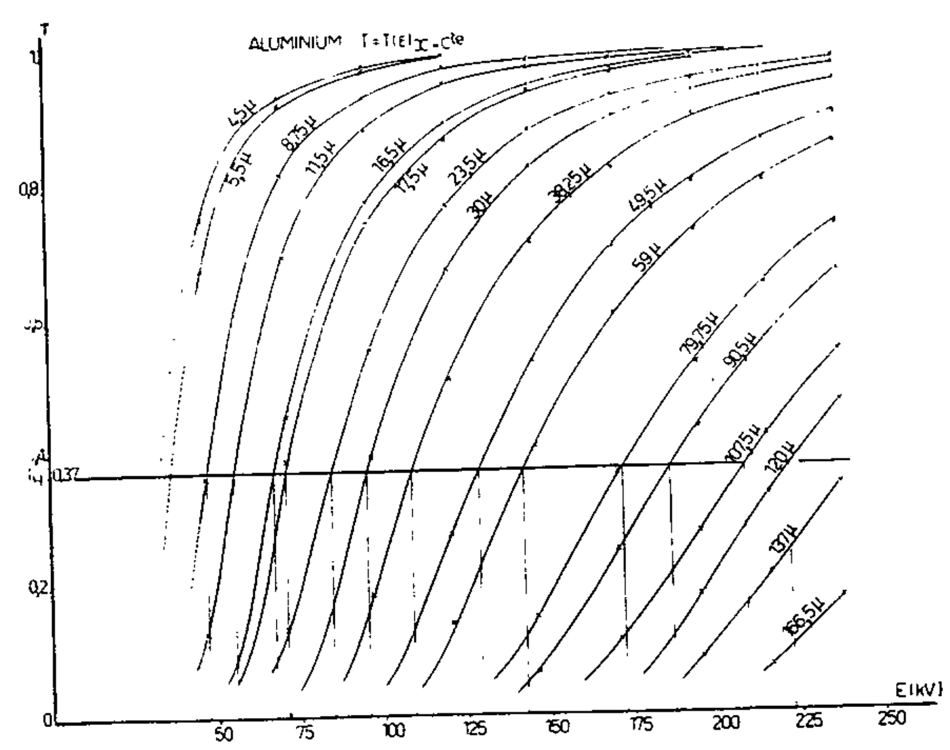



Fig. 4.

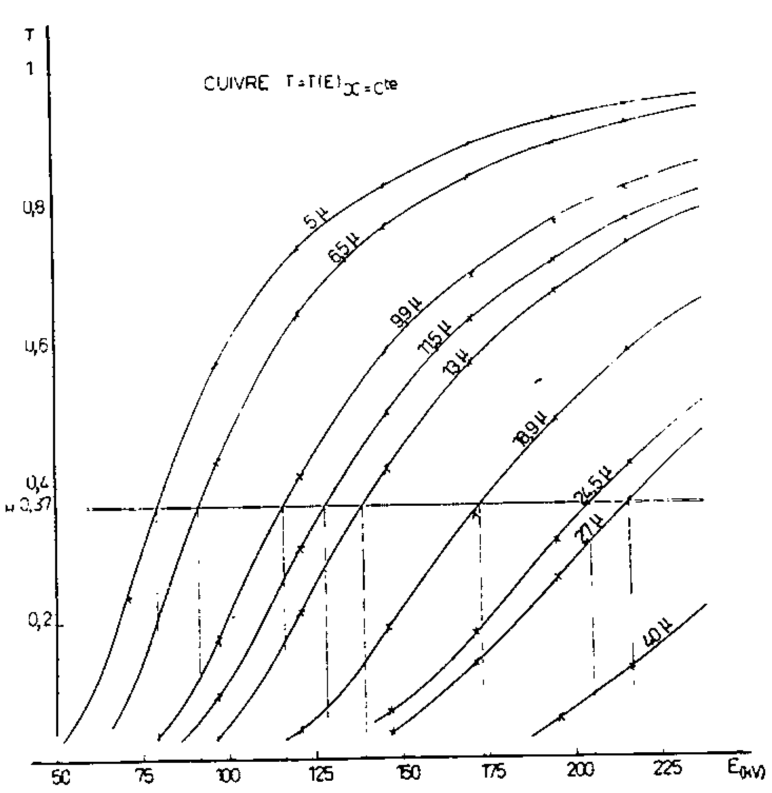



Fig. 5.

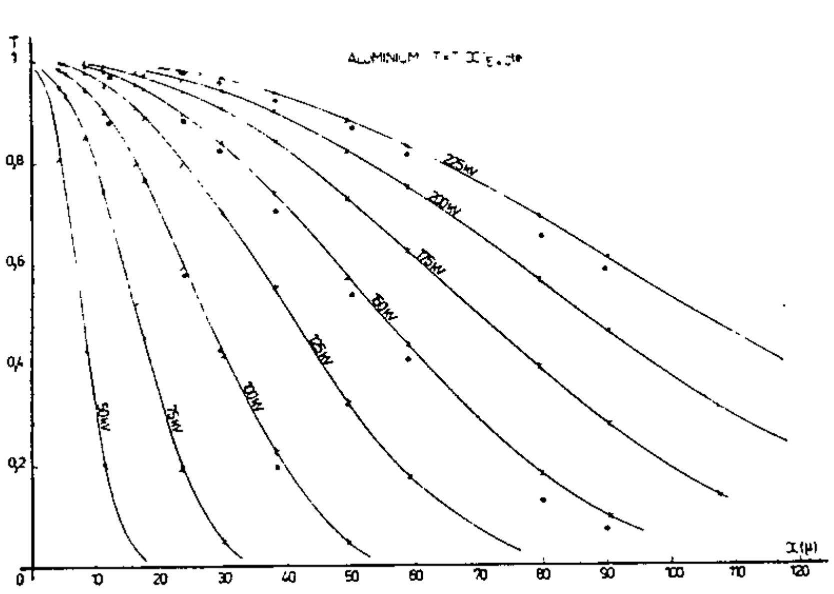


Fig. 6.

Nous illustrons cela par la figure 3 et aussi dans les figures 6 et 7 où les mesures représentées par de petits cercles sont relatives à nos premiers essais. Nous constatons que les résultats expérimentaux sont en accord avec les estimations précédentes.

*Résultats expérimentaux.* — Une étude a été faite pour cinq métaux (Al, Cu, Ni, Cd, Au) qu'on trouve sous forme de feuilles minces et homogènes dans une gamme d'épaisseurs convenables. Les échantillons ont été mesurés à 0,5 μ près par comparaison avec des calibres étalons.

Pour un métal donné, le coefficient de transmission dépend de l'épaisseur $x$ de l'échantillon et de la tension d'accélération E des électrons incidents. On peut le mettre sous la forme $T = T(x, E)$.

Pour une épaisseur constante, la variation de T en fonction de E est représentée par une famille de courbes que nous désignerons par $T = T(E)_{x=C^{te}}$ (*fig.* 4 et 5).

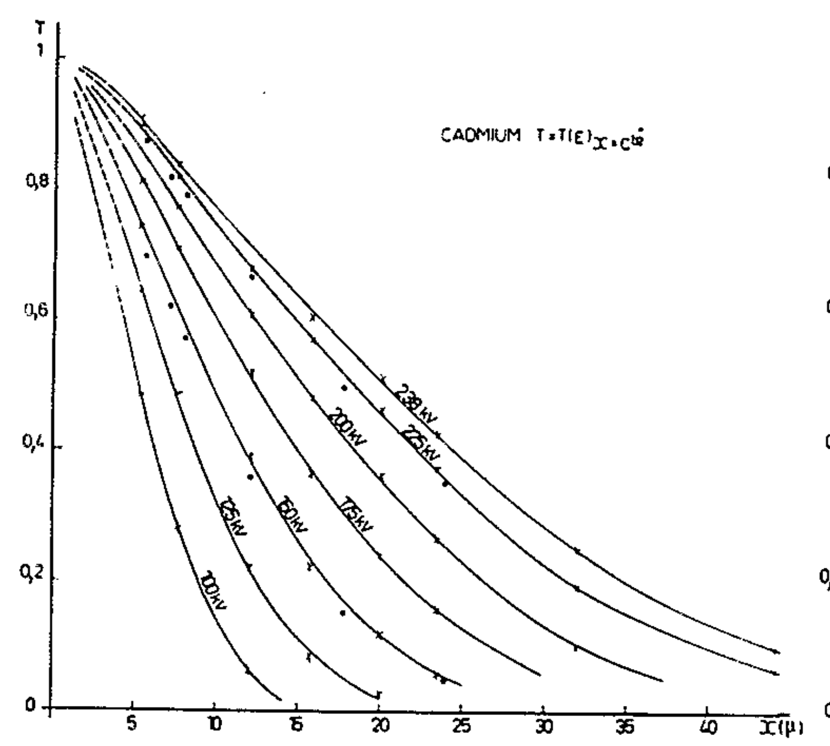



Fig. 7.

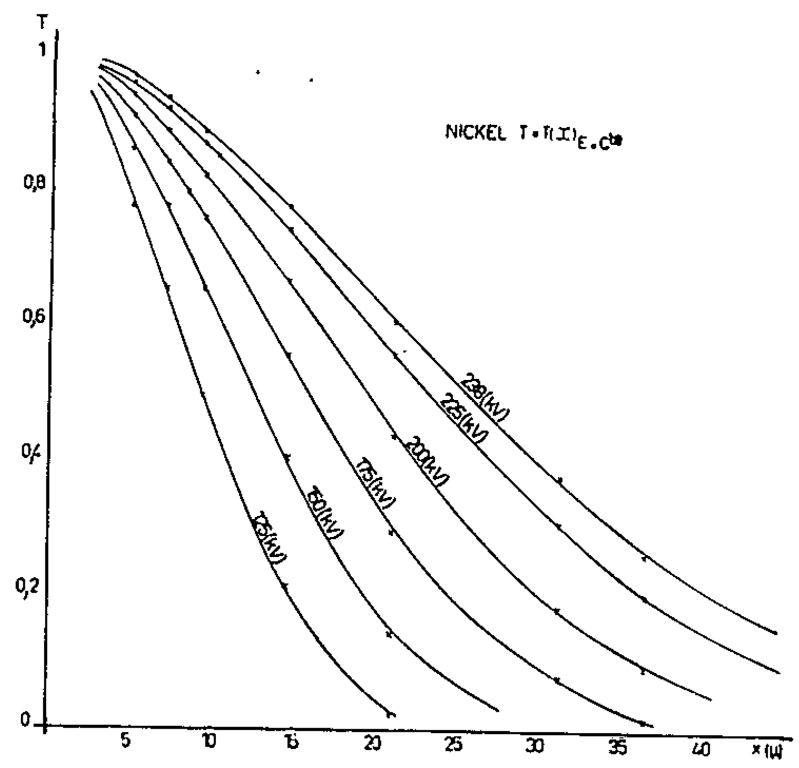



Fig. 8.

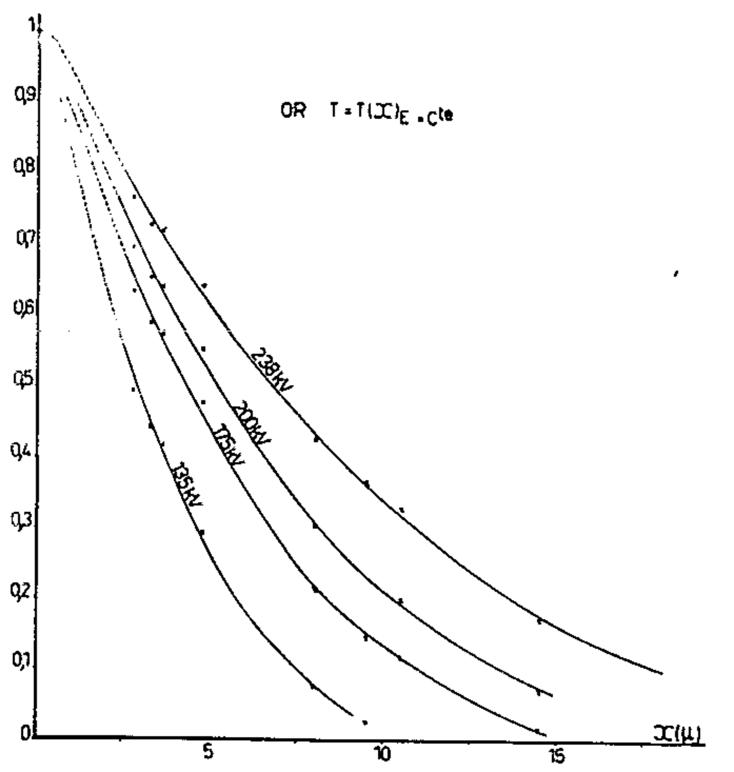



Fig. 9.

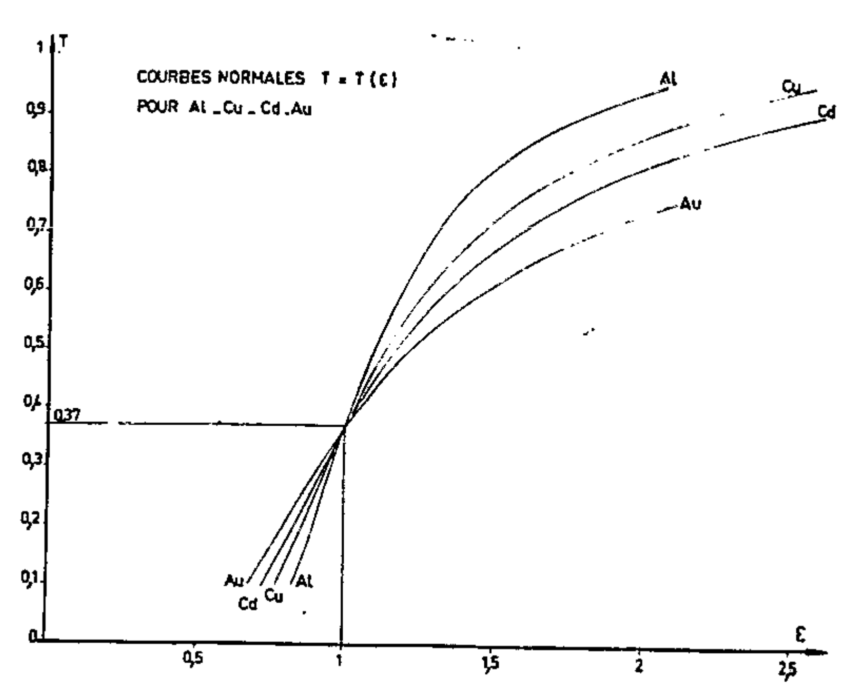



Fig. 10.

A partir de ces résultats, il est facile d'obtenir la variation du coefficient de transmission en fonction de $x$, pour une tension constante E que nous représentons par $T = T(x)_{E=C^{te}}$ (*fig.* 6, 7, 8 et 9).

*Représentation analytique du phénomène.* — Chaque famille de courbes peut se ramener à une courbe unique [(5) à (8)]. On introduit dans la

construction des courbes T (E) le nombre sans dimension $\varepsilon = E/E_{II}$. E représente la tension d'accélération des électrons incidents, et $E_{II}$ une tension de référence qui est constante pour une épaisseur donnée. Toutefois, quelles que soient les épaisseurs, les $E_{II}$ doivent être pris pour un même coefficient de transmission $T_{II}$ que nous avons choisi égal à $1/e = 37\ \%$ (*).
A titre d'exemple, la détermination de $E_{II}$ pour l'aluminium et le cuivre est indiquée par des lignes de rappel sur les figures 4 et 5.

Les différentes courbes T (E) se ramènent à une courbe unique T ($\varepsilon$) que nous appellerons indifféremment courbe normalisée ou réduite (*fig.* 10). De même, pour les courbes T ($x$), l'introduction de $X = x/x_{II}$ nous donne une courbe unique T (X) (*fig.* 11); $x_{II}$ est défini de la même manière que $E_{II}$.

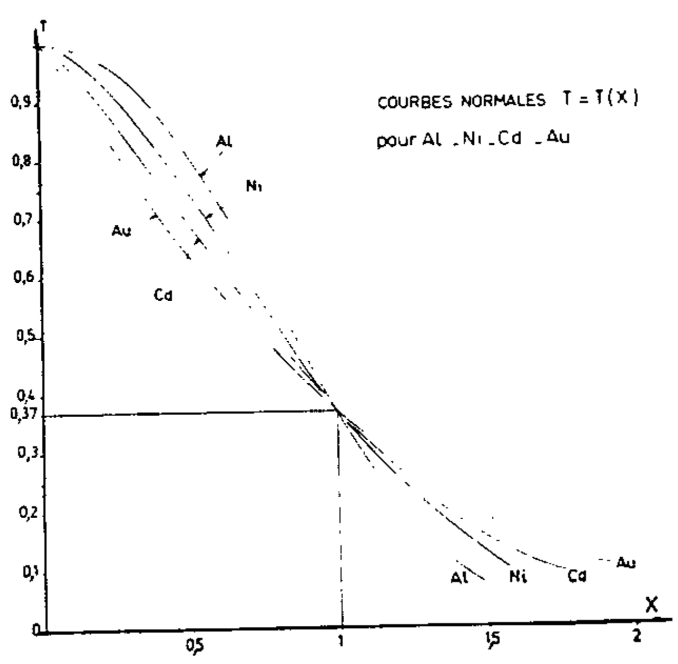



Fig. 11.

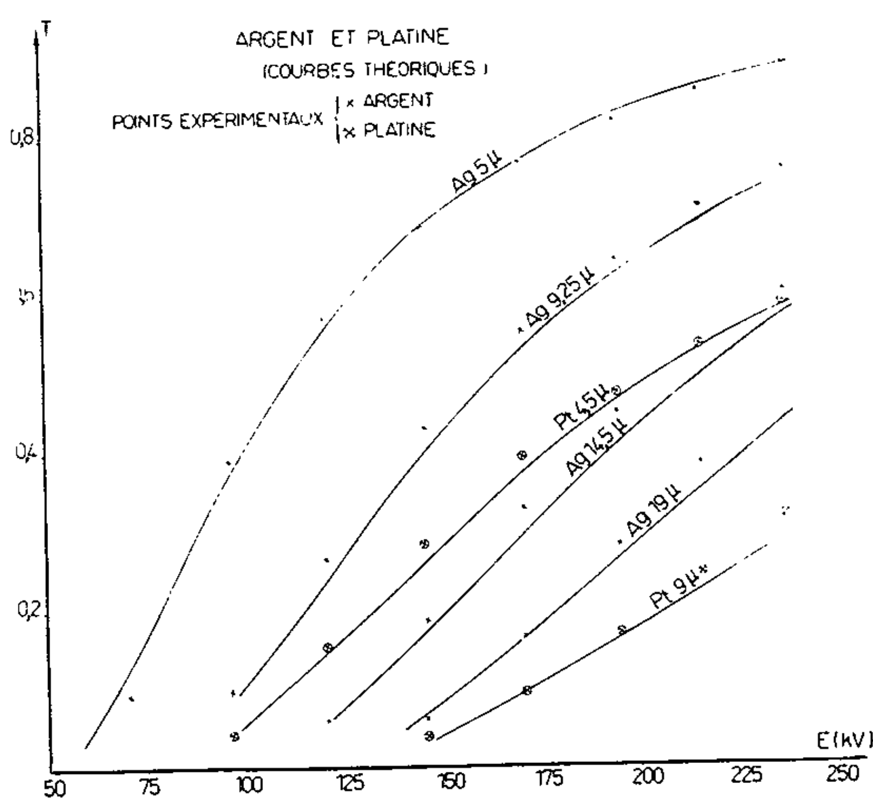



Fig. 12.

La dispersion des points autour de la valeur moyenne qui donne les courbes réduites est inférieure à 2 % dans chaque cas.

D'après l'allure de ces courbes, il est normal de rechercher une loi représentative de forme exponentielle. Nous posons

$$T = T(X) = \exp - X^p. \qquad (2)$$

D'autre part, si nous traçons la courbe $x_{II} = f(E)$, pour un corps donné, nous constatons qu'elle peut se mettre sous la forme

$$x_{II} = CE^n \quad (x \text{ en microns, E en kilovolts}). \qquad (3)$$

Les constantes $p$, $n$ et C caractéristiques de chaque corps, ont été déterminées par une méthode graphique. Leurs valeurs pour les cinq métaux étudiés sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

| | Al. | Ni. | Cu. | Cd. | Au. |
|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 2,30 | 1,78 | 1,74 | 1,45 | 1,20 |
| $n$ | 1,70 | 1,66 | 1,65 | 1,61 | 1,56 |
| C | $12,36.10^{-3}$ | $3,664.10^{-3}$ | $3,673.10^{-3}$ | $3,944.10^{-3}$ | $1,778.10^{-3}$ |

En tenant compte des équations (2) et (3) et de la relation $X = x/x_{0}$, l'intensité relative du faisceau électronique transmis à travers une pellicule métallique mince est donnée par

$$T = \exp - \left(\frac{x}{CE^{n}}\right)^{p}. \tag{4}$$

Les résultats expérimentaux vérifient cette formule à environ 3 %.

*Essai de généralisation.* — Les coefficients $p$, $n$ et C qui sont caractéristiques d'un élément donné dépendant de la nature de ce corps.

Nous avons trouvé que pour les cinq corps considérés, dans une gamme de tensions comprises entre 50 et 240 kV, les relations (5) étaient vérifiées.

$$\left\{\begin{aligned} & C = \frac{\alpha}{d}, && \alpha = 3{,}33.10^{-2} \\ & n = \beta\sqrt{\frac{Z}{M}}, && \beta = 2{,}44 \text{ »} \\ & p = \gamma\frac{\sqrt{Z}}{\sqrt{M}\,\mathrm{Log}_{10}Z} = \delta\frac{n}{\mathrm{Log}_{10}Z}, && \left\{\begin{aligned} \gamma &= 3{,}70 \text{ »} \\ \delta &= 1{,}51 \text{ »}\end{aligned}\right. \end{aligned}\right. \tag{5}$$

Z, M et $d$ sont respectivement le numéro atomique, la masse atomique et la masse volumique de l'élément considéré; $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ et $\delta$ sont des constantes universelles, indépendantes de la nature du métal. L'erreur relative maximale entre les valeurs théoriques [formule (5)] et les valeurs expérimentales des coefficients $p$, $n$ et C sont respectivement 2,8 %, 1,5 % et 3,2 %.

En plus des cinq corps précités, nous avons obtenu des résultats expérimentaux pour des feuilles minces d'argent et de platine. La gamme d'épaisseurs était cependant insuffisante pour permettre la détermination des coefficients par voie graphique. A titre de vérification, au moyen des relations précédentes, nous avons tracé les courbes théoriques (*fig.* 12). La différence entre les coefficients de transmission calculés et mesurés n'excède pas 4 %.

Les formules empiriques précédentes sont donc vérifiées pour sept éléments et pour des tensions comprises entre 50 et 240 kV.

Nous comptons, dans un avenir prochain, étendre nos expériences à un plus grand nombre d'éléments ainsi qu'à des tensions atteignant 1200 kV.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) H. Bruining, *Physics and applications of secondary electron emission*, Pergamon Press, London, 1954.
(2) F. Arnal, *Thèse de Spécialité Phys. Electr.*, Toulouse, mai 1963.
(3) B. F. J. Schonland, *Proc. Roy. Soc.*, A 104, 1923, p. 235-247.
(4) J. C. Trump et R. J. Van de Graaff, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 44-45.
(5) H. H. Seliger, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1029-1037.
(6) B. N. C. Agu, T. A. Burdett et F. Matsukawa, *Proc. Phys. Soc.*, 71, 1958, p. 201.
(7) J. R. Young, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1-4.
(8) A. F. Makhov, *Fiz. tverd. Tela*, S. S. S. R., 2, n° 9, 1960, p. 2161-2171.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Nouvelle cascade de transitions stimulées du néon.* Note (*) de MM. **Roger der Agobian**, **Roland Cagnard**, **Rolland Echard** et **Jean-Louis Otto**, présentée par M. Louis de Broglie.

Mise en évidence d'une cascade de transitions stimulées peuplée à partir de l'état métastable 2 ¹S de l'hélium. Cette nouvelle cascade se caractérise par une transition initiale différente de celles observées précédemment avec notre dispositif expérimental.

Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)], nous avions présenté les résultats expérimentaux obtenus par l'analyse spectrale d'un maser optique à large bande.

L'observation d'un certain nombre de raies en émission stimulée dans le mélange He-Ne et leur identification grâce à des mesures spectrographiques très précises nous avaient conduits à conclure à l'existence de cascades de transitions stimulées peuplées à partir des collisions de seconde espèce des atomes de néon avec les atomes d'hélium à l'état métastable $2\,{}^1S$ suivant la réaction endothermique

$$\text{He}\,(2\,{}^1\text{S}) + \text{Ne} \rightarrow \text{He} + \text{Ne}\,(3s_2) + \Delta E_1 \quad (\Delta E_1 < 0).$$

La section efficace qui y correspond est particulièrement élevée (4) car ces collisions se font entre des états singulets. Par contre, la réaction

$$\text{He}\,(2\,{}^3\text{S}) + \text{Ne} \rightarrow \text{He} + \text{Ne}\,(2s_2) + \Delta E_2 \quad (\Delta E_2 > 0)$$

a une section efficace notablement plus réduite (5), car elle est interdite par la règle de Wigner, ceci bien que $\Delta E_1$ soit supérieur à $\Delta E_2$.

Ceci explique l'existence de cascades de transitions stimulées du type de celle mentionnée dans la Note précédente (3). Toutefois, ces cascades ont toutes pour transition initiale la transition $3p_4 - 3s_2$ ($\lambda = 3{,}39\ \mu$).

En poursuivant ces expériences, nous avons pu observer récemment une cascade dont la transition initiale était différente, à savoir $3p_5 - 3s_2$ ($\lambda = 3{,}33\ \mu$) (6) et qui donne naissance à la transition $2s_2 - 3p_5$ ($\lambda = 24\,250$ Å).

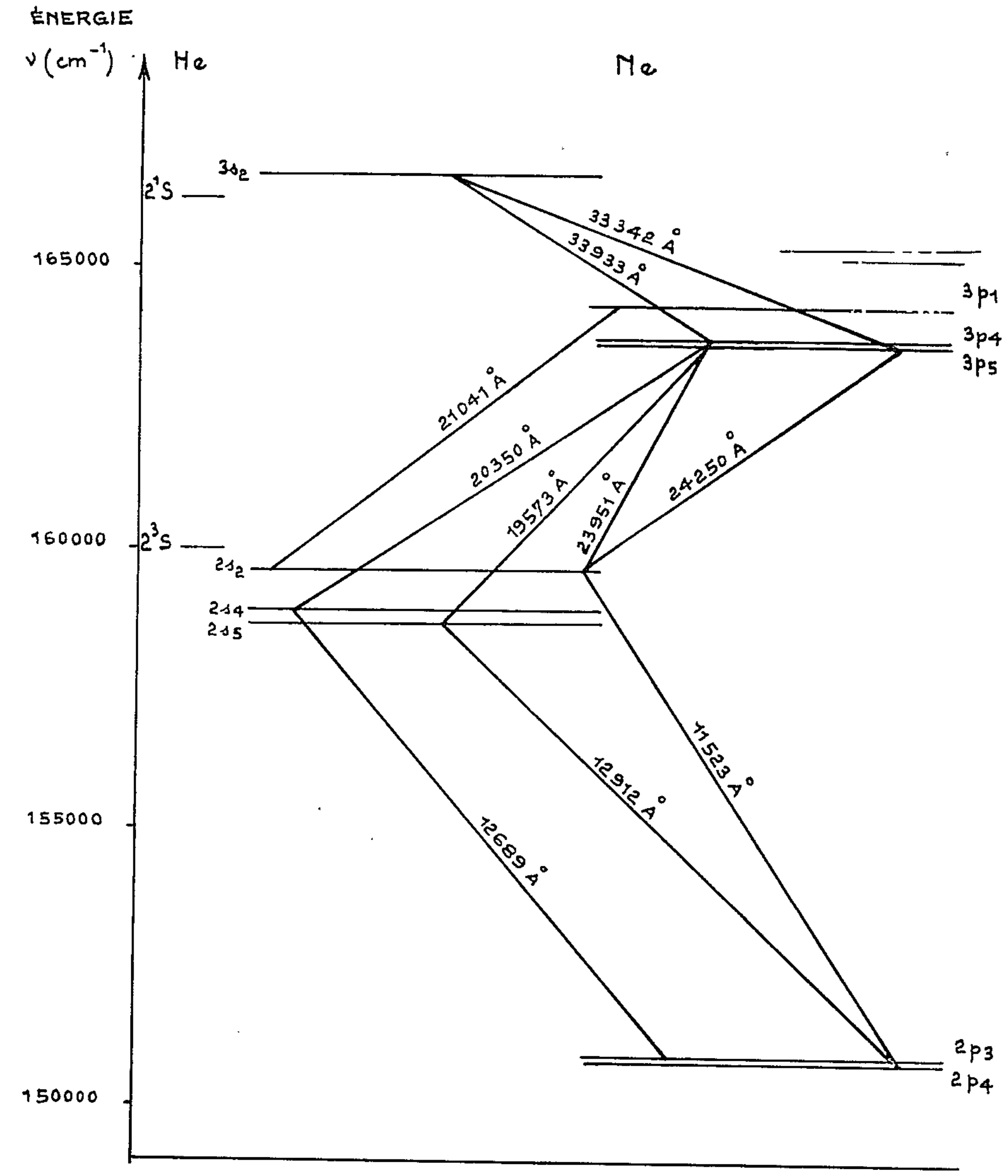
Pour cette dernière transition, on a

$$\nu_{\text{mesuré}} = 4\,122{,}46\ \text{cm}^{-1},$$
$$\nu_{\text{calculé}} = 4\,122{,}68\ \text{cm}^{-1}.$$

Dans nos conditions expérimentales, cette nouvelle raie stimulée contribue, en partie, au peuplement du niveau $2s_2$ (7) d'où est issue la transition $2p_4 - 2s_2$ ($\lambda = 11\,523$ Å) comme on peut le voir sur le diagramme d'énergie de la figure.

On remarque également sur ce diagramme que deux autres transitions stimulées contribuent à peupler le niveau $2s_2$; ce sont : $2s_2 - 3p_1$ ($\lambda = 21\,040$ Å) (2) et $2s_2 - 3p_4$ ($\lambda = 23\,951$ Å).

Cette dernière raie a été observée sans avoir pu être identifiée par Gires et coll. ([8]). Son identification toute récente a été effectuée presque simultanément et de façon indépendante par Gerritsen et Goedertier ([9]), par Grudzinski et coll. ([10]) et par les auteurs de la présente Note ([3]).




TRANSITIONS STIMULÉES EN CASCADE DU NÉON

Indiquons pour terminer que les pressions optimales pour la transition $2s_2 - 3p_5$ sont, avec notre oscillateur optique, $p_{He} = 0{,}24$ torr et $p_{Ne} = 0{,}08$ torr; ces conditions sont assez voisines des conditions les plus favorables pour la transition $3p_5 - 3s_2$.

(*) Séance du 1er avril 1964.

([1]) R. Cagnard, R. der Agobian, R. Echard et J. L. Otto, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1044.

(2) R. DER AGOBIAN, J. L. OTTO, R. ECHARD et R. CAGNARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3844.

(3) J. L. OTTO, R. CAGNARD, R. ECHARD et R. DER AGOBIAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2779.

(4) E. E. BENTON, E. E. FERGUSON, F. A. MATSEN et W. W. ROBERTSON, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 206.

(5) A. JAVAN, W. R. BENNETT Jr et D. R. HERRIOTT, *Phys. Rev. Let.*, 6, 1961, p. 106.

(6) R. A. MAC FARLANE, W. L. FAUST, C. K. N. PATEL et C. G. B. GARRETT, *IIIe Congrès international d'Électronique quantique*, Paris, 11-15 février 1963 (sous presse).

(7) Nous avons pu vérifier que l'extinction de la raie 3,33 μ est accompagnée de celle de 2,425 μ.

(8) F. GIRES, G. MAYER et M. PAILLETTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3438.

(9) H. J. GERRITSEN et P. V. GOEDERTIER, *Appl. Phys. Let.*, 4, 1964, p. 20.

(10) R. GRUDZINSKI, M. PAILLETTE et J. BECRELLE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1452.


(*Laboratoire Central de Télécommunications, 46, avenue de Breteuil, Paris 7e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par spectrographie infrarouge, des complexes de l'acétamide avec les nitrophénols.* Note (*) de Mme **Marie-Madeleine Gerbier** et M. **Élie Gray**, transmise par M. Jean Lecomte.

L'étude infrarouge des mélanges équimoléculaires acétamide-nitrophénols, dilués dans le benzène, montre l'existence de complexes moléculaires. La formation du complexe semble due à l'établissement d'un pont d'hydrogène entre le groupement C=O de l'acétamide et le groupement O—H des nitrophénols.

L'étude des diagrammes d'analyse thermique des mélanges de l'acétamide avec l'ortho-, le méta- et le paranitrophénol (1) indique que seuls ces deux derniers sont capables de former, avec l'acétamide, un complexe moléculaire (complexe équimoléculaire).

Nous avons étudié, par spectrographie infrarouge, ces différentes substances, ainsi que leur mélange équimoléculaire dilués dans le benzène à raison d'une molécule pour cent (ou solutions saturées). Les spectres ont été enregistrés à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer, modèle 21 (prisme en NaCl pour la région C=O, prisme en LiF pour la région O—H).

1. Effet de dilution des nitrophénols et de l'acétamide dans le benzène. — L'orthonitrophénol cristal présente une bande large et faible vers 3 225 $cm^{-1}$ [Banerjee et Kastha (2) indiquent 3 268 $cm^{-1}$]. A l'état dilué dans le benzène, cette bande subsiste à 3 241 $cm^{-1}$, et il apparaît une bande fine à 3 603 $cm^{-1}$, caractéristique de la vibration O—H libre (*fig.* 1 B).

Dans le cas du méta- et du paranitrophénol cristallisés, les bandes larges à 3 380 et 3 350 $cm^{-1}$ disparaissent presque totalement à l'état dilué où il apparaît une bande intense et fine à 3 539 et 3 521 $cm^{-1}$ respectivement (*fig.* 2 B et 3 B).

Ces résultats montrent que :

— à l'état de cristal, les molécules d'orthonitrophénol sont chélatées; seule, une faible partie de ces liaisons intramoléculaires est rompue par la dilution dans le benzène;

— à l'état de cristal, les molécules de méta- et de paranitrophénols sont associées entre elles. Ces liaisons intermoléculaires se trouvent totalement rompues par la dilution dans le benzène.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Cardinaud pour ces substances en solution dans $CCl_4$ (3).

A l'état dilué dans le benzène, l'acétamide présente deux fréquences distinctes caractéristiques de la vibration C=O : l'une à 1705 $cm^{-1}$, attribuée aux molécules libres, l'autre à 1685 $cm^{-1}$, attribuée aux molécules d'acétamide autoassociées (4).

2. Étude des mélanges équimoléculaires nitrophénol-acétamide dilués dans le benzène. — Les spectres correspondants sont représentés sur les figures 1, 2, 3 et les résultats sont rassemblés avec les précédents dans le tableau. Nous n'avons, dans les spectres des mélanges, constaté aucune perturbation notable des fréquences $NO_2$ des nitrophénols et $NH_2$ de l'acétamide (seule une augmentation de l'intensité des bandes $NH_2$ est enregistrée).

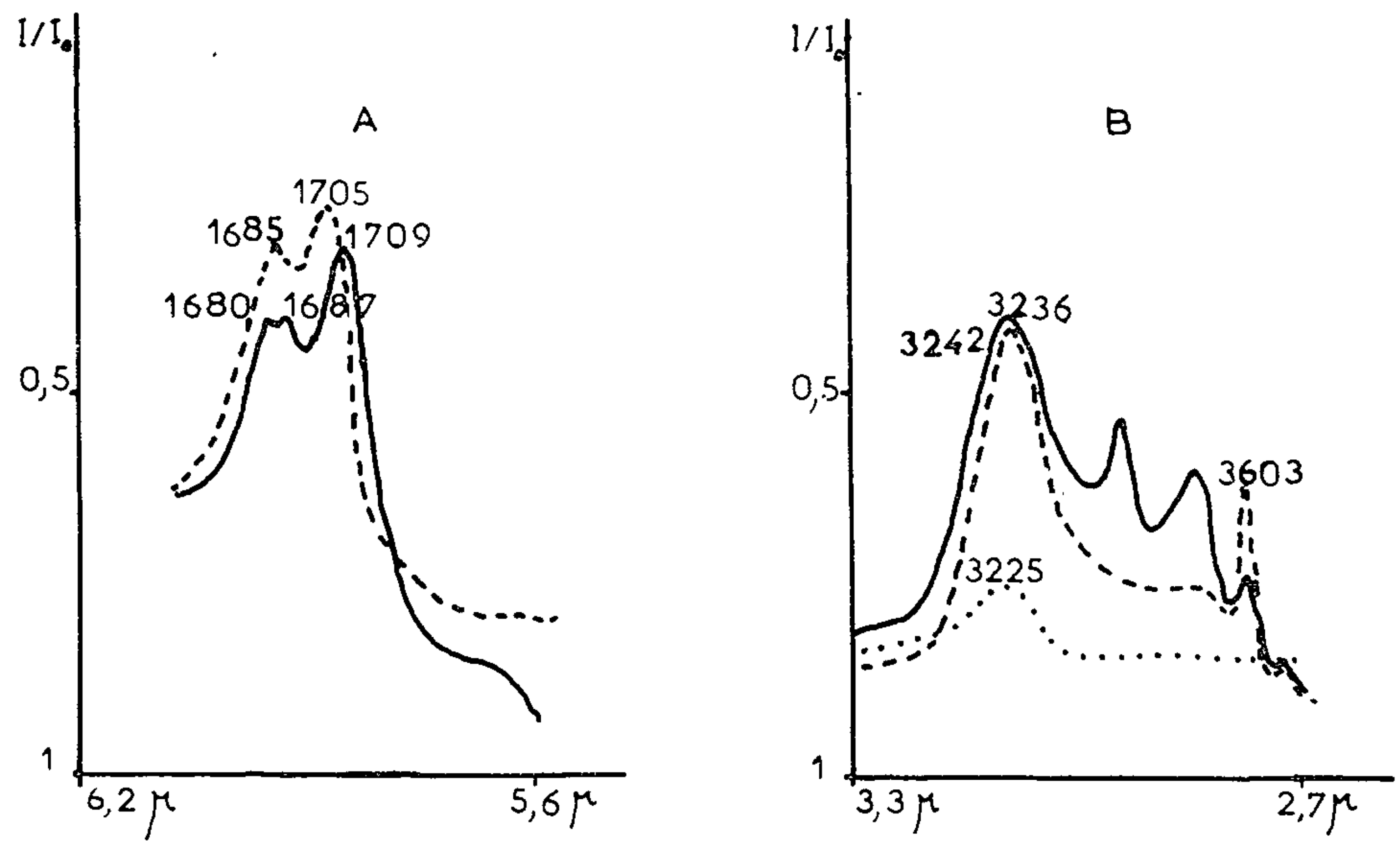



Fig. 1. — Étude du mélange *o*-nitrophénol$_1$ acétamide$_1$ benzène$_{100}$ (épaisseur des cellules : 0,5 mm).

A, bandes de vibration C=O de l'acétamide (prisme NaCl) :
- - - - - Dilué dans le benzène;
—·—·— Dans le mélange.

B, bandes de vibration O—H de l'*o*-nitrophénol (prisme LiF) :
········ Cristal;
- - - - - Dilué dans le benzène;
——— Dans le mélange.

*Cas du mélange orthonitrophénol-acétamide.* — On retrouve dans ce mélange les deux bandes C=O signalées précédemment, auxquelles s'ajoute une bande de plus basse fréquence et de faible intensité à 1680 $cm^{-1}$. D'autre part, l'intensité de la bande d'absorption correspondant au groupement O—H libre a diminué. Il semble donc que les quelques molécules d'orthonitrophénol, présentant, du fait de la dilution, un groupement O—H libre, soient susceptibles de s'associer aux molécules d'acétamide par l'intermédiaire du groupement C=O.

*Cas des mélanges méta- et paranitrophénol-acétamide.* — D'une manière générale, il apparaît, dans ces mélanges, une forte bande C=O vers 1670 $cm^{-1}$, nettement abaissée par rapport à celles déjà signalées. D'autre part, l'intensité des bandes O—H libres est considérablement

diminuée et l'on observe une bande large du côté des basses fréquences, attribuable à une liaison O—H engagée dans un pont d'hydrogène. Ce type

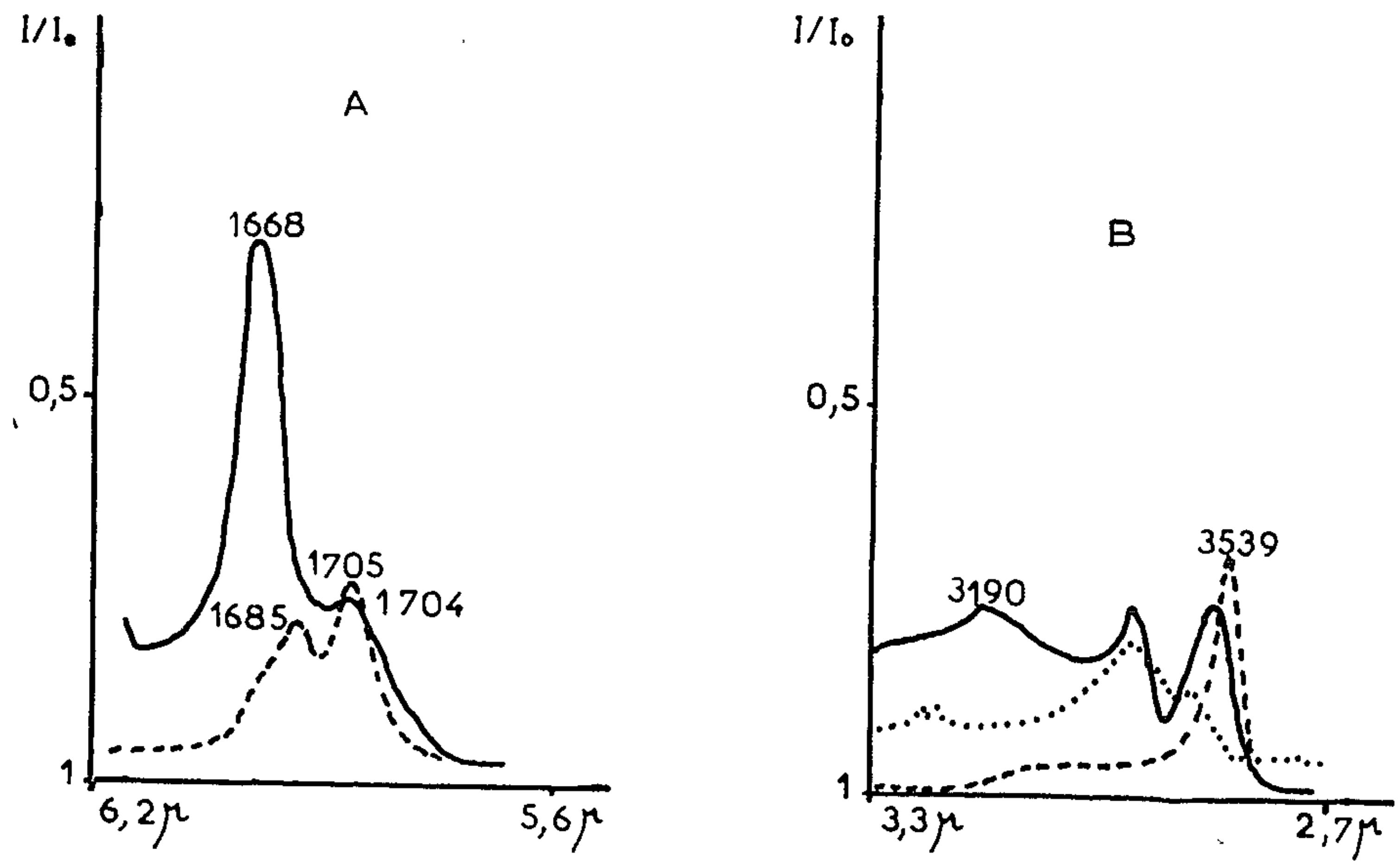



Fig. 2. — Étude du mélange *m*-nitrophénol$_1$ acétamide$_1$ benzène$_{100}$ (épaisseur des cellules : 0,1 mm).
Mêmes conventions que pour la figure 1.

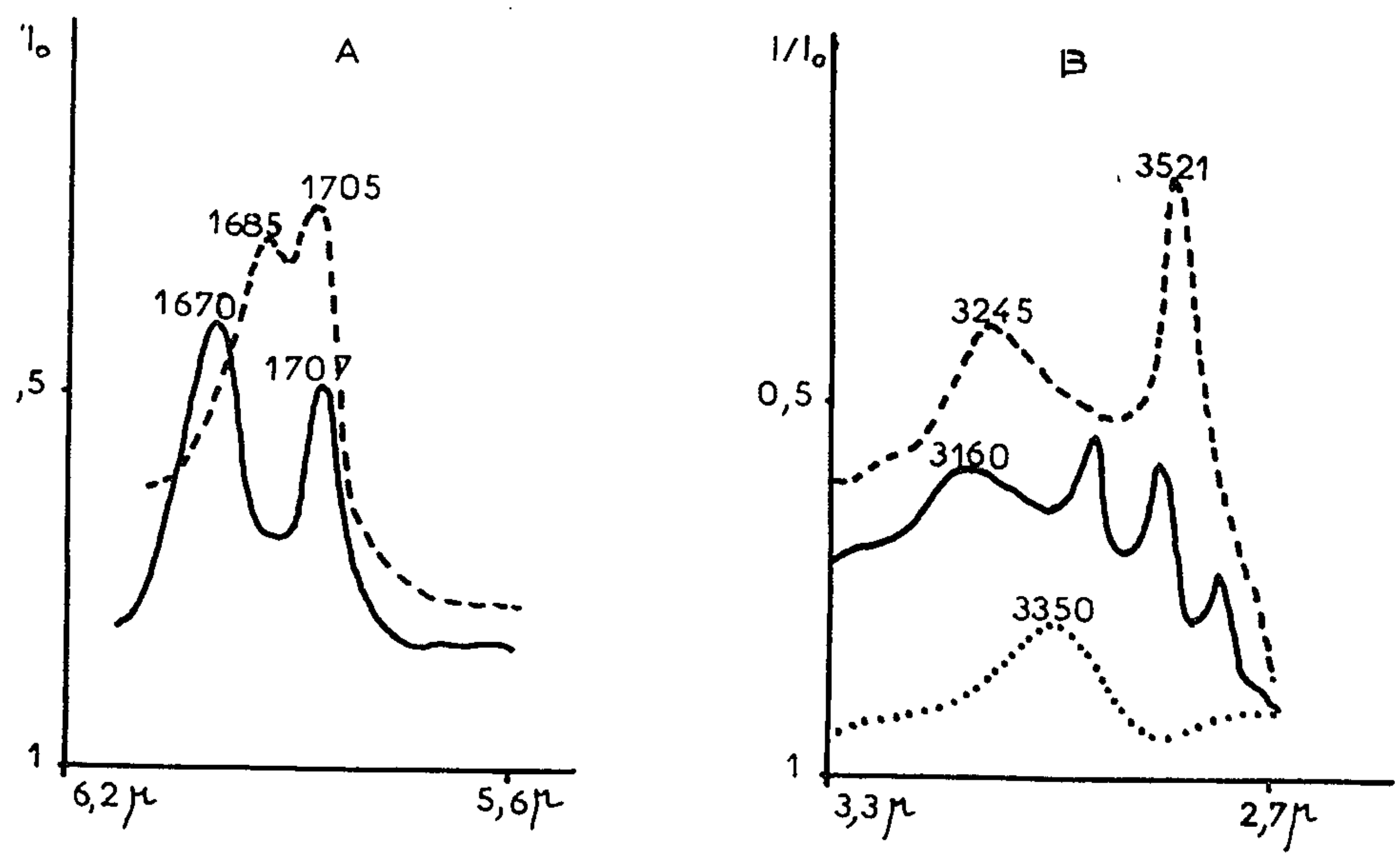



Fig. 3. — Étude du mélange *p*-nitrophénol$_1$ acétamide$_1$ benzène$_{100}$ (épaisseur des cellules : 0,5 mm).
Mêmes conventions que pour la figure 1.

de liaison intermoléculaire a déjà été trouvé par Puranik ([5]), par étude de la bande C=O, dans le cas du mélange acétamide-phénol dilué dans le dioxanne.

L'ensemble de ces résultats est conforme aux diagrammes d'analyse thermique : les molécules de méta- ou paranitrophénol et d'acétamide s'associent par liaison hydrogène, et le complexe formé subsiste à l'état dilué. L'association d'une faible proportion de molécules d'orthonitrophénol avec les molécules d'acétamide n'est possible qu'à l'état dilué, où il existe quelques groupements hydroxyle non chélatés. A l'état cristallin, où toutes les molécules d'orthonitrophénol sont chélatées, il ne peut pas s'établir de complexe.

D'autre part, la perturbation des bandes de vibration C=O et —O—H montrent que ce sont ces deux groupements qui assurent la formation des complexes par pont d'hydrogène.

| | C=O. | | | O—H. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acétamide$_1$ benzène$_{100}$ | 1705 | 1685 | – | – | – | – | – |
| *o*-nitrophénol$_1$ benzène$_{100}$ | – | – | – | 3603 | 3241 | – | – |
| *o*-nitro$_1$ acétamide$_1$ benzène$_{100}$ | 1709 | 1687 | 1680 | 3597 | – | 3236 (large) | – |
| *m*-nitrophénol$_1$ benzène$_{100}$ | – | – | – | 3539 | – | – | – |
| *m*-nitro$_1$ acétamide$_1$ benzène$_{100}$ | 1704 | – | 1668 | – | – | – | 3190 |
| *p*-nitrophénol$_1$ benzène$_{100}$ | – | – | – | 3251 | 3246 | – | – |
| *p*-nitro$_1$ acétamide$_1$ benzène$_{100}$ | 1707 | – | 1670 | – | – | – | 4160 |

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) DZHELOMANOVA, RUDENKO et DIONIS'EV, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 26, 1956, p. 1866.
(2) S. B. BANERJEE et G. S. KASTHA, *Indian J. Phys.*, 36, n° 3, 1962, p. 163-167.
(3) R. CARDINAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 4, 1960, p. 634-638.
(4) C. G. CANNON, *Spectrochim. Acta*, G.-B., 10, n° 4, 1958, p. 341-368.
(5) P. G. PURANIK et (K.) VENKATA RANIAH, *Proc. Ind. Ac. Sc.*, A, 54, 2, 1961, p. 69-79.

*(Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté des Sciences de Poitiers, Vienne.)*

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Effet des collisions d'échange rubidium-césium sur l'aimantation électronique du rubidium.* Note (*) de

Mme **Françoise Grossetête**, transmise par M. Jean Lecomte.

L'étude théorique de la relaxation de l'aimantation électronique longitudinale du rubidium, publiée par ailleurs, est confirmée par les résultats expérimentaux présentés ci-dessous.

L'objet de la présente Note est de donner les résultats de l'étude expérimentale de la relaxation, par collisions d'échange avec des atomes de *césium*, de la polarisation électronique longitudinale $\langle s^0 \rangle$ d'atomes de *rubidium* dans l'état fondamental. Les vapeurs de rubidium et de césium sont contenues dans une cellule à parois recouvertes de paraffine. Les atomes de rubidium relaxent par collisions d'échange de spin entre eux (collisions Rb-Rb) ou avec des atomes de césium (Rb-Cs) et par collisions sur les parois. A une température donnée, la pression de vapeur du rubidium est faible par rapport à celle du césium; à égalité de section efficace, les collisions Rb-Rb produisent une relaxation négligeable devant celle due aux collisions Rb-Cs. La théorie de l'échange [1] montre que les équations d'évolution des polarisations électroniques longitudinales du rubidium, $\langle s^0 \rangle_\varphi$ et $\langle s^0 \rangle_{\varphi'}$, dans les niveaux hyperfins $\varphi = \mathrm{I} + 1/2$ et $\varphi' = \mathrm{I} - 1/2$ (I, spin nucléaire du rubidium) sont :

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{d\langle s^0 \rangle_\varphi}{dt} = -\dfrac{2\varphi^2 - \varphi + 1}{4\varphi^2 \mathrm{T}_e} \langle s^0 \rangle_\varphi - \dfrac{(2\varphi^2 + 1)(\varphi + 1)}{4\varphi^2 \mathrm{T}_e} \langle s^0 \rangle_{\varphi'}, \\[2ex] \dfrac{d\langle s^0 \rangle_{\varphi'}}{dt} = -\dfrac{(2\varphi - 1)(\varphi - 1)}{4\varphi^2 \mathrm{T}_e} \langle s^0 \rangle_\varphi - \dfrac{2\varphi^2 + \varphi + 1}{4\varphi^2 \mathrm{T}_e} \langle s^0 \rangle_{\varphi'}. \end{cases}$$

Les équations ne sont valables que si *la polarisation du césium est maintenue nulle* (*par un champ de radiofréquence*) *et si la relaxation par collisions* Rb-Rb *est négligeable devant celle due aux collisions* Rb-Cs. ($1/\mathrm{T}_e$ est la probabilité d'une collision Rb-Cs; elle est proportionnelle au nombre d'atomes de césium.)

Il a été vérifié expérimentalement [2] que, dans une cellule à parois recouvertes de paraffine, les collisions d'échange Rb-Rb n'influent pas sur la valeur du temps de relaxation de l'aimantation électronique longitudinale $\langle s^0 \rangle$ du rubidium; comme nous avons opéré dans des conditions telles que le $\mathrm{T}_1$, dû aux parois, était long devant celui dû à l'échange Rb-Cs, les collisions Rb-Rb n'affectent donc pas les résultats. Dans ces conditions, la résolution du système montre que $\langle s^0 \rangle$ relaxe par échange avec deux constantes de temps $\mathrm{T}_e$ et $2\varphi^2 \mathrm{T}_e$.

L'étude théorique de la relaxation [3] *sur des parois paraffinées* conduit à un système d'équations différentielles linéaires à coefficients constants en $\langle s^0 \rangle_\varphi$ et $\langle s^0 \rangle_{\varphi'}$ dont les vecteurs propres sont les mêmes que ceux de (1), les constantes de temps associées étant $\mathrm{T}_{ep}$ et $\mathrm{T}_{np}$.

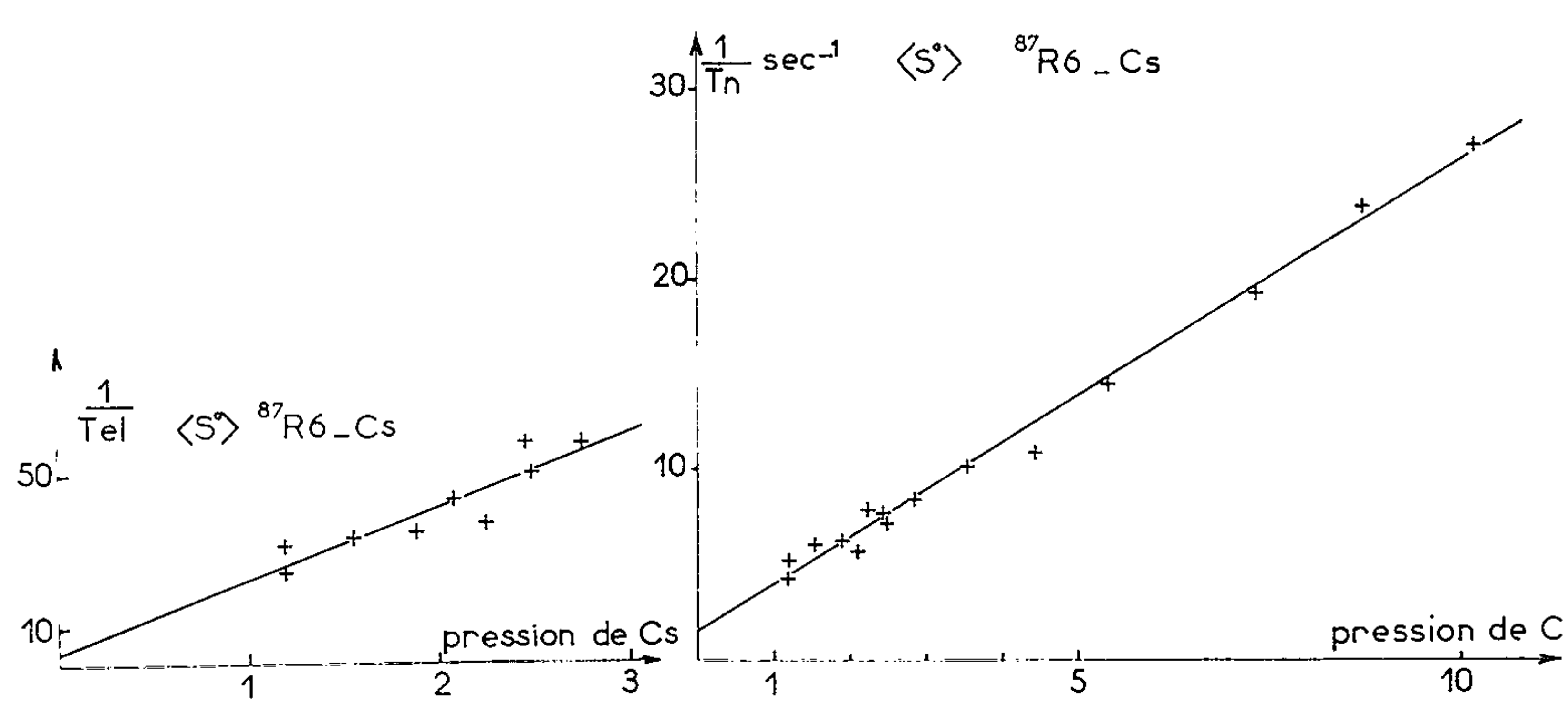
L'évolution de $\langle s^0 \rangle$ sous l'action conjuguée de la relaxation sur la paroi et de l'échange avec le césium est donc ainsi décrite par *deux constantes de temps :*

$$(2) \qquad \frac{1}{T_{el}} = \frac{1}{T_{ep}} + \frac{1}{T_e} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_n} = \frac{1}{T_{np}} + \frac{1}{2\varphi^2 T_e}.$$

On a, avec $a = \langle s^0 \rangle_\varphi$ et $b = \langle s^0 \rangle_{\varphi'}$ au temps $t = 0$ :

$$(3) \qquad \langle s^0 \rangle = \frac{2\varphi}{2\varphi^2 - 1}[(\varphi - 1)a + (\varphi + 1)b]e^{-\frac{t}{T_{el}}} + \frac{1}{2\varphi^2 - 1}[(2\varphi - 1)a - (2\varphi + 1)b]e^{-\frac{t}{T_n}}.$$

C'est cette évolution de $\langle s^0 \rangle$, que nous nous sommes proposé de vérifier expérimentalement.




La cellule contient un mélange d'un isotope du rubidium ($^{85}$Rb ou $^{87}$Rb) et du césium; elle est illuminée par la raie $D_1$ (polarisée circulairement $\sigma^+$) émise par une lampe contenant le *même* isotope du rubidium. On montre, dans ces conditions, que l'intensité absorbée $L_A$, lorsque les intensités des deux composantes hyperfines de $D_1$ sont égales, est proportionnelle à $1/2 - \langle s^0 \rangle$ (4); ses variations reflètent donc celles de $\langle s^0 \rangle$. L'étude de la relaxation dans le noir de $\langle s^0 \rangle$ se fait en utilisant les séquences décrites par Franzen (5).

*Relaxation de* $\langle s^0 \rangle$. — Notre étude a été faite en champ faible. Elle a porté sur les deux isotopes $^{87}$Rb ($I = 3/2$, $\varphi = 2$, $\varphi' = 1$) et $^{85}$Rb ($I = 5/2$, $\varphi = 3$, $\varphi' = 2$). Nous avons effectivement observé que la courbe de relaxation de $\langle s^0 \rangle$ comporte *deux constantes* de temps.

On peut déduire de l'équation (3) la contribution relative des deux constantes de temps $T_{el}$ et $T_n$. Elle dépend des conditions initiales : lorsque le rubidium relaxe à partir d'un état totalement orienté, on trouve, pour la contribution de la constante de temps longue, 3/7 pour le $^{87}$Rb

et 5/17 pour le $^{85}$Rb et cette contribution devient d'autant *plus* importante que le rubidium relaxe à partir d'un état moins bien orienté; nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi. Nous avons porté $1/T_{el}$ et $1/T_n$ en fonction de la pression de vapeur saturante du césium à la température de la cellule : on trouve deux droites; le rapport de leurs pentes nous donne le rapport des deux constantes de temps de relaxation de $\langle s^0 \rangle$ par échange; il doit être égal à $2\varphi^2$, soit 8 pour le $^{87}$Rb et 18 pour le $^{85}$Rb; l'expérience nous donne 7,7 pour le $^{87}$Rb (*fig.*) et 16,3 pour le $^{85}$Rb. (En fait, il est difficile de connaître la valeur *absolue* de la pression de vapeur du césium dans la cellule, car l'équilibre entre la vapeur et le métal est un équilibre dynamique, mais ceci n'influe pas sur la valeur du rapport des constantes de temps. Par contre, la mesure de la valeur absolue de cette pression de vapeur sera nécessaire pour déterminer la valeur de la section efficace de collision Rb-Cs). En extrapolant à tension de césium nulle, les droites précédentes nous donnent $T_{ep}$ et $T_{np}$, constantes de temps courtes et longues de la relaxation paroi de $\langle s^0 \rangle$.

*Relaxation de* $\langle s^0 \rangle_\varphi$. — Nous avons, d'autre part, étudié la relaxation de la polarisation électronique longitudinale $\langle s^0 \rangle_\varphi$ du rubidium dans le niveau hyperfin $\varphi$, lorsqu'on maintient nuls, d'une part, la polarisation électronique totale du césium et d'autre part, $\langle s^0 \rangle_{\varphi'}$. Cette dernière condition est réalisée en saturant la résonance Zeeman de $\varphi'$ par un champ *tournant* qui n'affecte pas la résonance de $\varphi$ ($g_{\varphi'} = - g_\varphi$). Dans ces conditions, on voit sur le système (1) que la relaxation du rubidium, due à l'échange, doit être *exponentielle*. Les collisions d'échange Rb-Rb sont une cause de relaxation de $\langle s^0 \rangle_\varphi$, puisque toute polarisation électronique qui passe du niveau $\varphi$ au niveau $\varphi'$ est détruite par le champ de radiofréquence qui maintient $\langle s^0 \rangle_{\varphi'}$ nul. Nous avons vérifié expérimentalement, sur une cellule contenant du rubidium pur, que cette relaxation se faisait avec une constante de temps suffisamment longue pour qu'elle soit totalement négligeable. Comme nous l'avons vu, la relaxation paroi obéit à un système d'équations analogues à (1). Dans les conditions actuelles ($\langle s^0 \rangle_{\varphi'} = 0$) la relaxation paroi est donc elle aussi exponentielle de constante de temps $\theta$. Sous l'effet des deux relaxations (échange Rb-Cs et parois) la relaxation de $\langle s^0 \rangle_\varphi$ est donc exponentielle de constante de temps $\tau$,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\varphi^2 - \varphi + 1}{4\varphi^2}\,\frac{1}{T_e} + \frac{1}{\theta} = \frac{1}{\tau'} + \frac{1}{\theta},$$

soit pour le $^{87}$Rb : $(7/16\,T_e) + (1/\theta_{87})$ et pour le $^{85}$Rb : $(4/9T_e) + (1/\theta_{85})$.

Nous opérons dans un champ statique de 0,6 gauss pour les expériences sur le $^{87}$Rb (et 0,9 gauss pour celles sur le $^{85}$Rb), le champ de radiofréquence saturant le césium a une fréquence de 210 kc/s (ou 315). Le champ tournant est obtenu à partir de deux champs orthogonaux $H_x$ et $H_y$ déphasés de $\pi/2$; sa fréquence est 420 kc/s. Nous réglons l'égalité des

amplitudes et la valeur du déphasage en *minimisant* la résonance magnétique (non saturée) sur le niveau $\varphi$. En pratique, nous n'arrivons pas à annuler totalement cette résonance; ceci prouve qu'il reste, dans le champ de radiofréquence, une composante tournant dans le mauvais sens $h_1$ et produisant la transition $\varphi$. Le champ $h_1$ est une cause de relaxation pour $\langle s^0 \rangle_\varphi$, le temps de relaxation correspondant $T_{1RF}$ étant proportionnel à $1/\gamma^2 h_1^2$ ($\gamma$, rapport gyromagnétique du niveau $\varphi$). (De nos mesures on déduit que $h_1 \simeq 0,5\ \%\ H_1$.)

*L'expérience a confirmé que la relaxation de* $\langle s^0 \rangle_\varphi$ *est bien exponentielle dans les conditions précédentes*, avec une constante de temps $\tau'_1$,

$$(1) \qquad \frac{1}{\tau'_1} = \frac{1}{\tau'} + \frac{1}{\theta} + \frac{1}{T_{1RF}} = \frac{2\varphi^2 - \varphi + 1}{4\varphi^2}\,\frac{1}{T_e} + \frac{1}{\theta} + \frac{1}{T_{1RF}}.$$

Nous avons vérifié que $1/\tau'$ est une fonction linéaire de $h_1^2$ (en admettant que $h_1$ est proportionnel à $H_1$), et contrôlé aussi l'influence du facteur $\gamma^2$ en opérant successivement sur les deux isotopes $^{87}$Rb et $^{85}$Rb. En extrapolant à $h_1$ nul, nous déterminons $(1/\tau') + (1/\theta)$. En répétant cette séquence à diverses valeurs de la tension de vapeur de césium, $p_{Cs}$, nous avons pu montrer que $1/\tau'$ est proportionnel à $p_{Cs}$. En extrapolant à valeur de $p_{Cs}$ nulle, on détermine $1/\theta$ et par suite $1/\tau'$.

On peut comparer la valeur de $\tau'$ à celle des deux constantes de temps, longue ($2\varphi^2 T_e$) et courte ($T_e$) de la relaxation de $\langle s^0 \rangle$ due à l'échange, et déterminées sur la même cellule, comme il est décrit plus haut. On trouve 0,36 et 2,8 pour $^{87}$Rb. Les valeurs théoriques sont 0,29 et 2,3. Les nombres correspondants pour $^{85}$Rb sont 0,127 et 2,07 qu'on doit comparer à 0,125 et 2,25. L'accord est bon étant donnée la difficulté des mesures.

Il est à noter que la théorie de la relaxation paroi permet de relier $1/\theta$ à $1/T_{ep}$ et $1/T_{np}$. Ici aussi, l'accord reste satisfaisant entre les valeurs expérimentales et calculées.

*En résumé*, l'ensemble des résultats ci-dessus est en très bon accord avec la théorie de la relaxation d'échange.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) F. Grossetête, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(2) M. A. Bouchiat et J. Brossel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3828.
(3) M. A. Bouchiat, *J. Phys Rad.*, 24, 1963, p. 379 et 611.
(4) M. A. Bouchiat et J. Brossel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3650.
(5) W. Franzen, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 850.

(*Laboratoire de Physique de l'E. N. S. 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Propriétés électroniques de monocristaux d'oxyde de zinc contenant des éléments « accepteurs »*. Note de MM. **Guy Mesnard** et **Claude Eymann**, transmise par M. Georges Déjardin.

L'oxyde de zinc se comporte communément comme un semi-conducteur du type *n*, par suite d'un écart de stœchiométrie dû au défaut d'oxygène. Si on laisse de côté les effets de surface (qui sont très importants dans le cas de l'oxyde en poudre), on trouve que la conductivité des cristaux est considérablement plus élevée que la valeur intrinsèque théorique, même après un traitement dans l'oxygène (par exemple, $1\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ au lieu de $10^{-25}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à la température ambiante). Des monocristaux *très résistants*, dont on a étudié les propriétés, ont été obtenus par « dopage » avec des éléments accepteurs.

La méthode classique, à partir de la phase vapeur ([1]), a été utilisée pour préparer des cristaux, mais on a eu recours essentiellement à un procédé (encore peu employé) de croissance à partir d'une phase liquide ([2]), l'oxyde de zinc étant dissous dans le fluorure de plomb. Les cristaux se forment vers 1100°C à la suite d'un refroidissement lent dans un creuset de platine, à l'air ou dans l'oxygène et éventuellement sous pression. On a surtout examiné les cristaux produits à des températures relativement élevées, qui sont plats (avec une épaisseur de 1 à 2/10 de millimètre), l'axe *c* de la structure hexagonale étant perpendiculaire aux faces (à des températures plus basses, on obtient des bâtonnets).

Le dopage a été effectué au sodium, au lithium et au cuivre; ces éléments, qui sont pratiquement les seuls qui puissent jouer le rôle d'accepteurs, se substituent au zinc dans le réseau ([3]). Pour les introduire, on ajoute à l'oxyde de zinc, dans le bain de fluorure de plomb, l'un des oxydes ou hydroxydes correspondants. Il convient de noter que la proportion de l'élément étranger qui subsiste dans le cristal est beaucoup plus faible que dans le bain. Ainsi, avec 1/20 en poids de lithine LiOH par rapport à l'oxyde de zinc, on obtenait dans le cristal environ $10^{20}$ atomes de lithium par centimètre cube, ceci pour un peu plus de $4.10^{22}$ atomes de zinc; avec seulement deux fois plus d'oxyde de zinc que de lithine, le cristal contenait $3.10^{20}$ atomes de lithium par centimètre cube. Les taux d'impuretés étaient déterminés par analyse spectrographique ou par dosage colorimétrique (le lithium était dosé avec le thoron). On n'a pas dépassé, pour la concentration des atomes étrangers, l'ordre de grandeur qui vient d'être mentionné, de manière à éviter la distorsion du réseau cristallin; celle-ci était alors effectivement négligeable, comme on l'a constaté à l'aide des rayons X.

Le comportement des cristaux non dopés, obtenus par la méthode précédemment indiquée, rappelle celui des cristaux préparés à l'aide du procédé classique. En particulier, leur conductivité $\sigma$ est de l'ordre de $1\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à la température ambiante et, dans la formule

$$\sigma = \sigma_{\infty}\left(\exp - \frac{E}{kT}\right),$$

qui représente la variation de $\sigma$ avec la température (supposée pas trop élevée), l'énergie d'activation E est voisine de 0,02 eV. On peut estimer à $10^{17}$ par centimètre cube la concentration des atomes de zinc en excès dans ces cristaux. Ils sont plus résistants dans certains cas, notamment lorsqu'ils ont été préparés sous pression d'oxygène, la valeur de E s'élevant alors, par exemple, à 0,15 eV. Mais les cristaux dopés sont *beaucoup plus résistants* que les précédents (d'autant plus que le dopage est plus accusé); toutefois, ils sont toujours du type *n*. En même temps que la résistance augmente, E croît et prend des valeurs très variables. On a pu obtenir des conductivités, particulièrement faibles pour des monocristaux, de l'ordre de $10^{-11}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à la température ordinaire, avec une énergie E supérieure à 0,5 eV. D'après la valeur de la mobilité des électrons, le nombre de porteurs serait alors inférieur à $10^{6}$ par centimètre cube à la température ambiante. On est parvenu, par exemple, à ce résultat avec des concentrations en lithium voisines de $5.10^{20}$ atomes par centimètre cube. Le cuivre est également très efficace.

Il est étonnant qu'une telle proportion d'impureté n'ait pas conduit à des cristaux du type *p*, en partant de $10^{17}$ atomes de zinc en excès par centimètre cube. Ceci s'explique [4] en considérant que les éléments étrangers peuvent se placer non seulement en substitution, mais aussi en insertion dans le réseau, où ils interviennent alors comme « donneurs ». En définitive, il existe, dans les cristaux fortement dopés, un grand nombre de niveaux d'énergie donneurs et accepteurs provenant des impuretés; en tenant compte des niveaux donneurs ayant une autre origine, on conçoit que la conductibilité demeure du type *n*, le niveau de Fermi se déplaçant cependant vers le milieu de la bande interdite sous l'influence du dopage. Pour interpréter l'ensemble des résultats, il faut d'ailleurs faire intervenir dans la bande interdite divers niveaux associés notamment au zinc interstitiel et aux lacunes d'oxygène et de zinc [5]; c'est pourquoi (contrairement à ce qui a lieu généralement pour les semi-conducteurs) la valeur de E est ici très variable.

On a étudié d'autre part, l'absorption optique des échantillons entre 0,3 et 15 $\mu$; cette absorption est caractérisée par le coefficient $\alpha$ tel que l'intensité du rayonnement varie dans le rapport $(\exp - \alpha x)$ pour un trajet $x$ à travers le matériau. On trouve d'abord que le seuil de la bande d'absorption principale ultraviolette de l'oxyde de zinc est décalé vers les grandes longueurs d'onde si les cristaux sont dopés. En outre, cette bande

se prolonge dans une région où l'absorption est plus faible et dans laquelle $\alpha$, qui diminue lorsque la longueur d'onde croît, est couramment de l'ordre de quelques dizaines et peut atteindre plusieurs centaines de $cm^{-1}$ en moyenne. Ceci est particulièrement net avec le cuivre. Il faut rattacher cette extension à l'apparition, due aux impuretés, de niveaux d'énergie supplémentaires tels que des transitions électroniques deviennent possibles avec des photons de moindre énergie.

On a aussi reconnu, dans le proche infrarouge, l'existence d'une bande d'absorption dont le centre se trouve vers 1,5 $\mu$; cette bande, peu marquée avec le sodium, l'est bien davantage dans le cas du cuivre, élément pour lequel on l'avait déjà observée [6]; elle s'explique également par des transitions électroniques. Lorsque les dopages sont importants, une absorption nette (correspondant, par exemple, à des valeurs de $\alpha$ de plusieurs dizaines de $cm^{-1}$) est en définitive obtenue dans tout le domaine visible et le proche infrarouge; les cristaux sont d'ailleurs colorés et presque noirs avec le cuivre. Dans l'infrarouge plus lointain, de 2 à 8 $\mu$ environ, on parvient à déceler, seulement pour des cristaux non dopés, l'absorption due aux porteurs (la variation de $\alpha$ avec la longueur d'onde étant alors en accord avec la théorie). Au-delà de 8 $\mu$, l'absorption est toujours forte et présente des maximums, $\alpha$ étant de l'ordre de 100 $cm^{-1}$ en moyenne. Cette absorption doit être attribuée aux vibrations du réseau; on n'a distingué, entre 2 et 15 $\mu$, aucune absorption liée à des transitions électroniques.

Enfin, on a pu effectuer des mesures diélectriques, même en basse fréquence et au-dessus de la température ordinaire (ce qui n'avait guère été fait jusqu'ici), en expérimentant sur des cristaux résistants. On a mis en évidence des variations avec le dopage de la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$. On a trouvé, en outre, que $\varepsilon'$ croît nettement, dans certaines conditions, avec la température T et peut dépendre aussi de la fréquence (on a opéré de 100 Hz à 1 MHz) d'une manière qui rappelle les effets d'une relaxation dipolaire. Les résultats s'interprètent par un effet Maxwell-Wagner caractérisant un certain défaut d'homogénéité des cristaux, que l'étude diélectrique fait ainsi apparaître.

La valeur de $\varepsilon''$ est essentiellement en rapport avec la conductivité, sauf aux basses températures; on s'en rend compte par l'influence de la fréquence (cette influence étant d'ailleurs perturbée par l'effet Maxwell-Wagner) et par le tracé de la courbe représentant $\log \varepsilon''$ en fonction de $1/T$, qui est sensiblement une droite en dehors des basses températures. Toutefois, on distingue couramment des renflements de la courbe, qui proviennent d'une absorption supplémentaire du type dipolaire Debye; une absorption de cette nature, résultant des imperfections de structure, a été souvent signalée pour les poudres comprimées d'oxyde de zinc [7]; on l'a observée pour la première fois sur des monocristaux dans le cas où les dopages ne sont pas trop importants.

(1) E. SCHAROWSKY, *Z. Phys.*, 135, 1953, p. 318.

(2) J. W. NIELSEN et E. F. DEARBORN, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1762.

(3) C. G. B. GARRETT, *Adv. in Electronics and Electron Phys.*, Acad. Press, New-York, 14, 1961, p. 25.

(4) D. G. THOMAS, *Phys. and Chem. Solids*, 3, 1957, p. 229; J. J. LANDER, *ibid.*, 15, 1960, p. 324.

(5) F. A. KROGER, *Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1963.

(6) R. PAPPALARDO, *J. Molec. Spectr.*, 6, 1961, p. 554; R. E. DIETZ, H. KAMIMURA, M. D. STURGE et A. YARIV, *Phys. Rev.*, 132, 1963, p. 1559.

(7) M. L. BLANCHARD, *Thèse de doctorat*, Rennes, 1960.

(*Laboratoire d'Électronique de l'Université de Lyon,*
18, *quai Claude-Bernard, Lyon,* 7e.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Répartition des photons et des ions créés le long de la trajectoire d'une particule α dans le xénon.* Note de MM. **Jean-Louis Teyssier**, **Daniel Blanc** et **Jean Brunet**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie la répartition des photons créés le long de la trajectoire d'une particule α dans le xénon, sous des pressions comprises entre 415 et 715 torr; elle présente la forme d'une courbe de Bragg. Le point où la densité de création des photons est maximale est situé plus près de la fin du parcours que celui qui correspond aux ions. La distance qui sépare les deux maximums est inversement proportionnelle à la pression.

L'étude des effets d'ordre géométrique (1), dans un scintillateur gazeux contenant du xénon excité par des particules α, a montré l'existence d'une distance optimale source-fenêtre correspondant à la meilleure collection lumineuse. Ce phénomène suggère la présence, dans le xénon, d'un maximum de création de photons situé vers la fin du parcours des particules α, comme cela a été déjà prouvé dans le cas de l'air et de l'azote [(2), (3)].

Le dispositif expérimental, utilisé pour étudier la répartition des photons dans le xénon comprend : une source de $^{210}Po$ collimatée, qu'on peut déplacer de l'extérieur de la chambre à scintillations; un photomultiplicateur, placé directement dans la chambre, selon l'axe du faisceau de particules α. La réponse spectrale de la photocathode se situe dans l'ultraviolet; le domaine de longueurs d'onde étudié est compris entre 2 200 et 6 000 Å. On favorise la collection des photons dans une zone déterminée du parcours, à l'aide d'un cône en aluminium de très grande ouver-

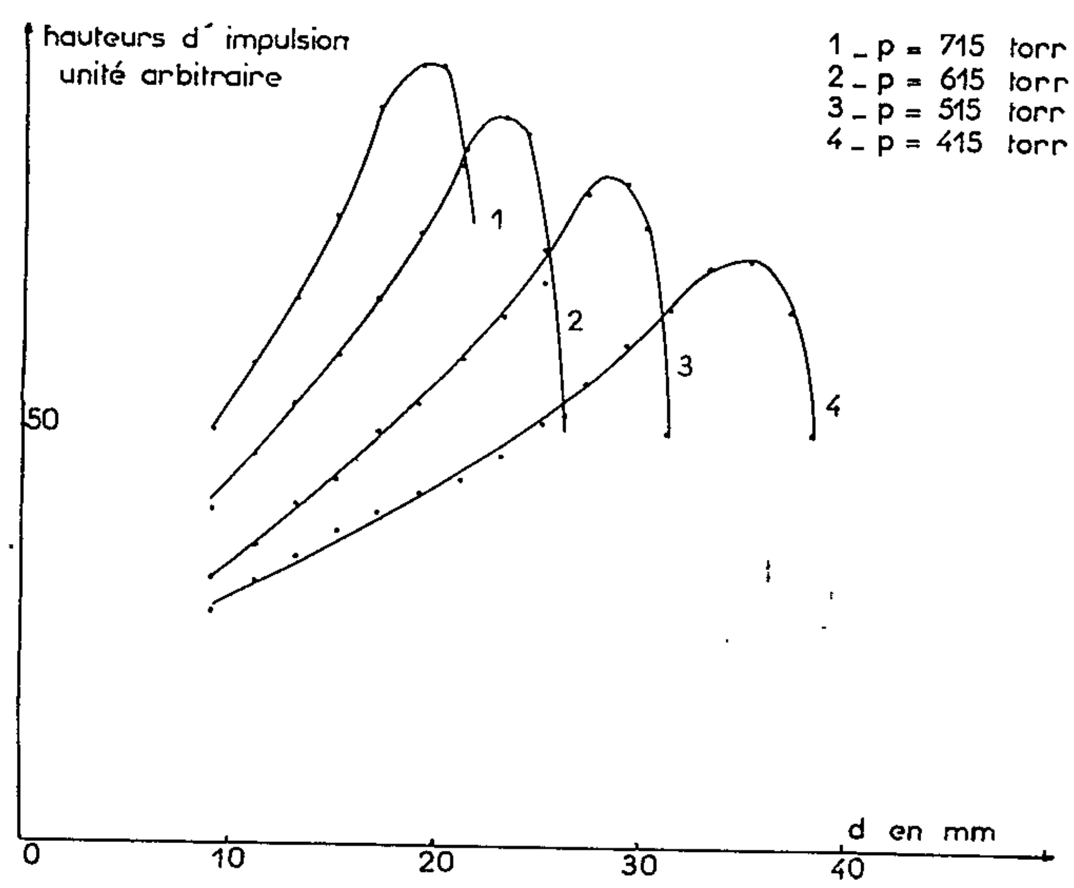



Fig. 1.

ture, qui définit un angle solide de 5,5 srad, placé devant la fenêtre du photomultiplicateur. Les impulsions recueillies sur l'anode sont analysées à l'aide d'un sélecteur d'amplitude à 400 canaux. Cette méthode ne permet pas de mesure absolue, mais indique l'allure de la répartition en photons.

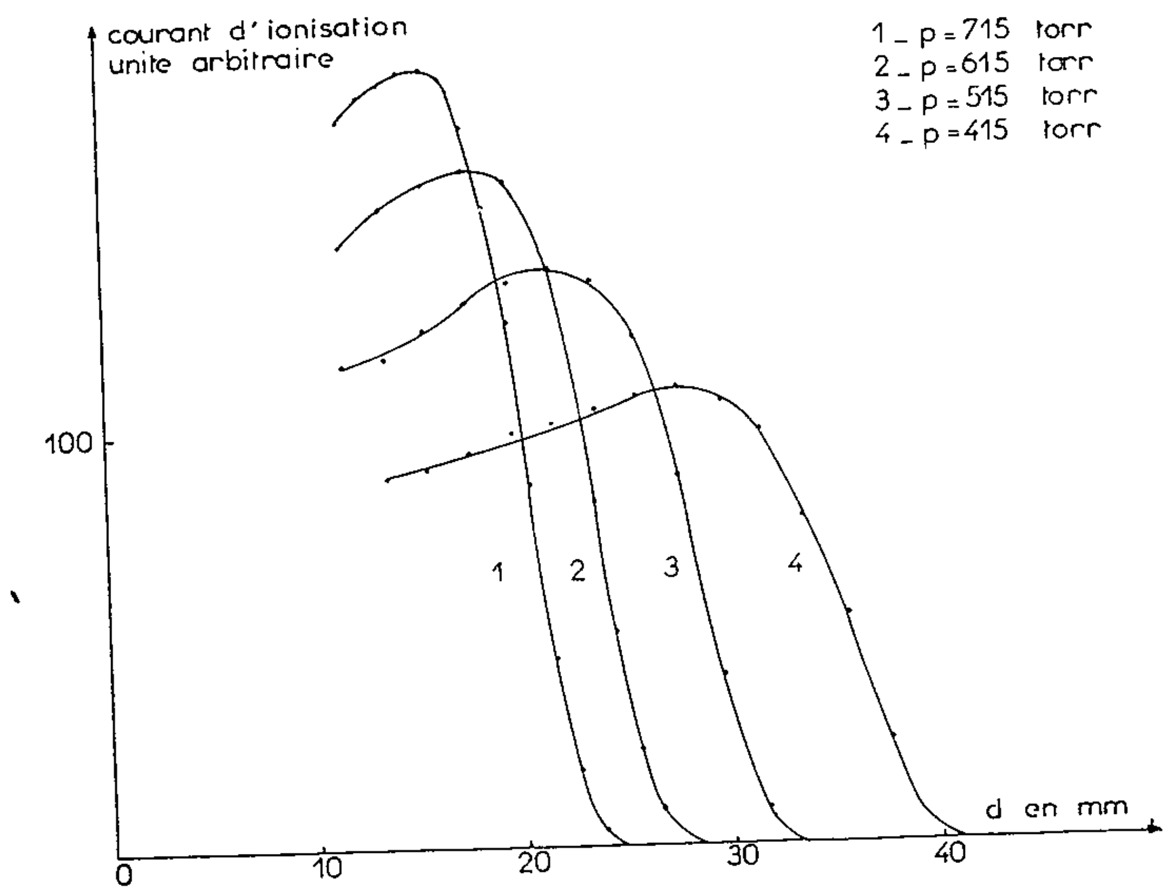



Fig. 2.

On a opéré à des pressions comprises entre 415 et 715 torr. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 1; la distance du maximum à la source est inversement proportionnelle à la pression.

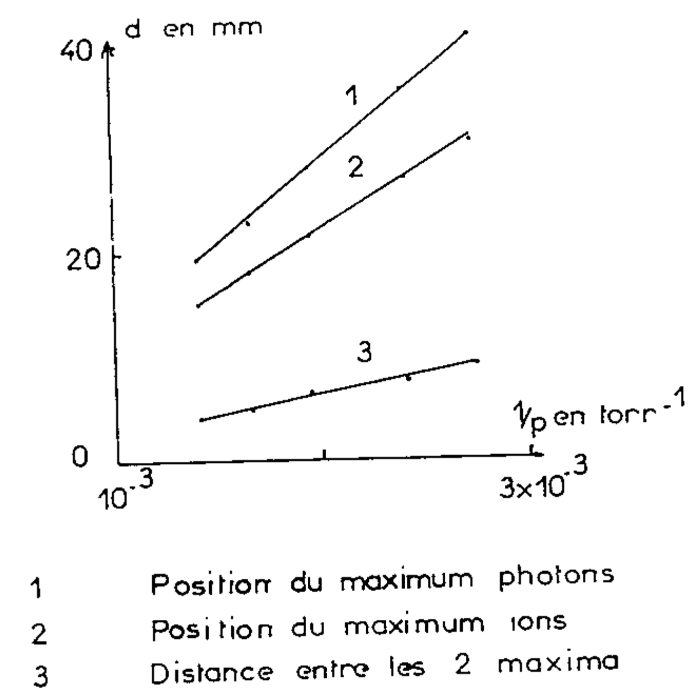



Fig. 3.

Comme les particules α cèdent leur énergie au gaz en excitant et en ionisant simultanément les atomes de xénon situés le long de leurs trajectoires, nous avons comparé la répartition des photons à celle des ions. Nous avons tracé les courbes de Bragg dans le xénon, à l'aide d'une chambre d'ionisation à grille du type de celle d'Henderson ([4]). La figure 2 indique les courbes obtenues.

Si l'on compare les positions des deux maximums, aux diverses pressions (*fig.* 3), on constate que le maximum de création de photons est situé plus près de la fin du parcours que le maximum de création d'ions et que l'écart entre les positions de ces deux maximums varie en raison inverse de la pression.

(1) A. Godeau, *Thèse 3e cycle* n° 278, Toulouse, 1964.
(2) A. Ward, *Proc. Phys. Soc.*, Londres, A, 67, 1954, p. 841.
(3) M. Duquesne et I. Kaplan, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 102.
(4) I. et F. Joliot-Curie, *Œuvres scientifiques complètes*, Presses Universitaires, Paris, 1961.

(*Centre de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les limites du domaine de la wüstite solide et le diagramme général qui en résulte.* Note (*) de MM. **Pierre Vallet** et **Paul Raccah**, présentée par M. Paul Pascal.

1. *Limites du domaine de la wüstite solide.* — En employant, soit la méthode thermogravimétrique comme dans nos précédentes Notes [(1), (2)], soit la méthode conductimétrique de F. Marion (3), nous avons déterminé, à la température absolue T, les pressions partielles d'oxygène, $P'_0$ en équilibre avec la wüstite et le fer solides, d'une part, et $P'_1$ en équilibre avec la wüstite et la magnétite solides, d'autre part. Elles sont données par les équations

$$\log P'_0 = -27\,330\,T^{-1} + 6{,}668, \quad (1)$$

$$\log P'_1 = -33\,495\,T^{-1} + 13{,}590. \quad (2)$$

Ces équations ont été obtenues par la méthode des moindres carrés, la première, à partir de 18 mesures et la seconde, à partir de 10 mesures. L'intervalle de confiance de $\log P'_0$ est $\pm$ 0,069 et celui de $\log P'_1$, $\pm$ 0,063. L'intervalle de confiance des deux constantes du second membre de ces équations est pour l'équation (1), $\pm$ 160 et $\pm$ 0,039 respectivement et, pour l'équation (2), $\pm$ 380 et $\pm$ 0,155 respectivement. On en déduit la variation d'enthalpie libre de référence des réactions, en calories :

$$\frac{2}{x_0}\,Fe_{(s)} + O_{2(g)} = \frac{2}{x_0}\,FeO_{x_0(s)}, \qquad \Delta G^0 = -125\,035 + 30{,}506\,T; \quad (3)$$

$$\frac{6}{4-3x_1}\,FeO_{x_1(s)} + O_{2(g)} = \frac{2}{4-3x_1}\,Fe_3O_{4(s)}, \qquad \Delta G^0 = -153\,240 + 62{,}174\,T. \quad (4)$$

2. *Température du point invariant de G. Chaudron.* — C'est la température pour laquelle les deux pressions $P'_0$ et $P'_1$ sont égales. En égalant les seconds membres des équations (1) et (2), on obtient 890°K, soit 617 $\pm$ 3°C. Cette température semble confirmée par les résultats obtenus par C. Carel et l'un de nous (4).

3. *Diagramme d'état de la wüstite solide.* — Il a déjà été signalé (2) que la pression partielle d'oxygène $p'$ en équilibre avec la wüstite solide de composition donnée, répondant à la formule $FeO_x$, à la température absolue T, suit la loi

$$\log p' = (aT^{-1} + b)\,x + cT^{-1} + d, \quad (5)$$

ainsi que l'existence de trois wüstites. Le tableau I donne les valeurs des constantes caractéristiques de chacune d'elles, légèrement différentes de celles qui ont déjà été données (2) et que nous considérons actuellement comme les plus probables. On en déduit l'équation des frontières $x'$ (T)

TABLEAU I.

*Constantes caractéristiques des diverses wüstites.*

| | *a.* | *b.* | *c.* | *d.* |
|---|---|---|---|---|
| Wüstite 1 ou $W_1$ ....... | 46 753 | − 7,378 | −78 825 | 16,061 |
| » 2 » $W_2$ ....... | − 9 569 | 31,173 | −18 441 | −25,237 |
| » 3 » $W_3$ ....... | −33 239 | 48,367 | 6 884 | −43,567 |

entre $W_1$ et $W_2$, $x''$ (T) entre $W_2$ et $W_3$ et même $x'''$ (T) entre $W_1$ et $W_3$ supposées métastables dans le domaine de la wüstite 2 :

$$(6) \qquad x' = \frac{60\,384 - 41,298\,T}{56\,322 - 38,551\,T}, \qquad x'' = \frac{25\,325 - 18,330\,T}{23\,670 - 17,194\,T}, \qquad x''' = \frac{85\,709 - 59,628\,T}{79\,992 - 55,745\,T}.$$

En égalant successivement la valeur de $p'$ correspondant à chacune des wüstites, soit à $P'_0$ définie par l'équation (1), soit à $P'_1$ définie par l'équation (2), on obtient l'équation des frontières du domaine de chacune des wüstites d'une part avec le fer — elles seront alors notées $x_0^1$ (T), $x_0^2$ (T) et $x_0^3$ (T) respectivement — d'autre part avec la magnétite, elles seront alors notées $x_1^1$ (T), $x_1^2$ (T) et $x_1^3$ (T) respectivement,

$$(7) \qquad x_0^1 = \frac{51\,495 - 9,393\,T}{46\,753 - 7,378\,T}, \qquad x_0^2 = \frac{31,905\,T - 8\,889}{31,173\,T - 9\,569}, \qquad x_0^3 = \frac{50,235\,T - 34\,214}{48,367\,T - 33\,239};$$

$$(8) \qquad x_1^1 = \frac{45\,330 - 2,471\,T}{46\,753 - 7,378\,T}, \qquad x_1^2 = \frac{38,827\,T - 15\,054}{31,173\,T - 9\,569}, \qquad x_1^3 + \frac{57,157\,T - 40\,379}{48,367\,T - 33\,239}.$$

On peut donc déduire *logiquement* des 201 états d'équilibre observés, un diagramme d'état complet de la wüstite solide.

Les points d'intersection des courbes représentées par les équations (6) à (8) sont des points triples dont sept, à notre avis, seraient stables et observables : le tableau II donne leurs coordonnées. En outre, le tableau III donne les coordonnées d'autres points triples, métastables. Il est fort possible qu'on ne les observe pas. Toutefois, nos propres essais ont montré que la métastabilité des trois wüstites s'observe très facilement. D'autre part, C. Carel et l'un de nous [4] paraissent confirmer l'existence du point triple métastable n° 8.

TABLEAU II.

*Points triples entre phases stables.*

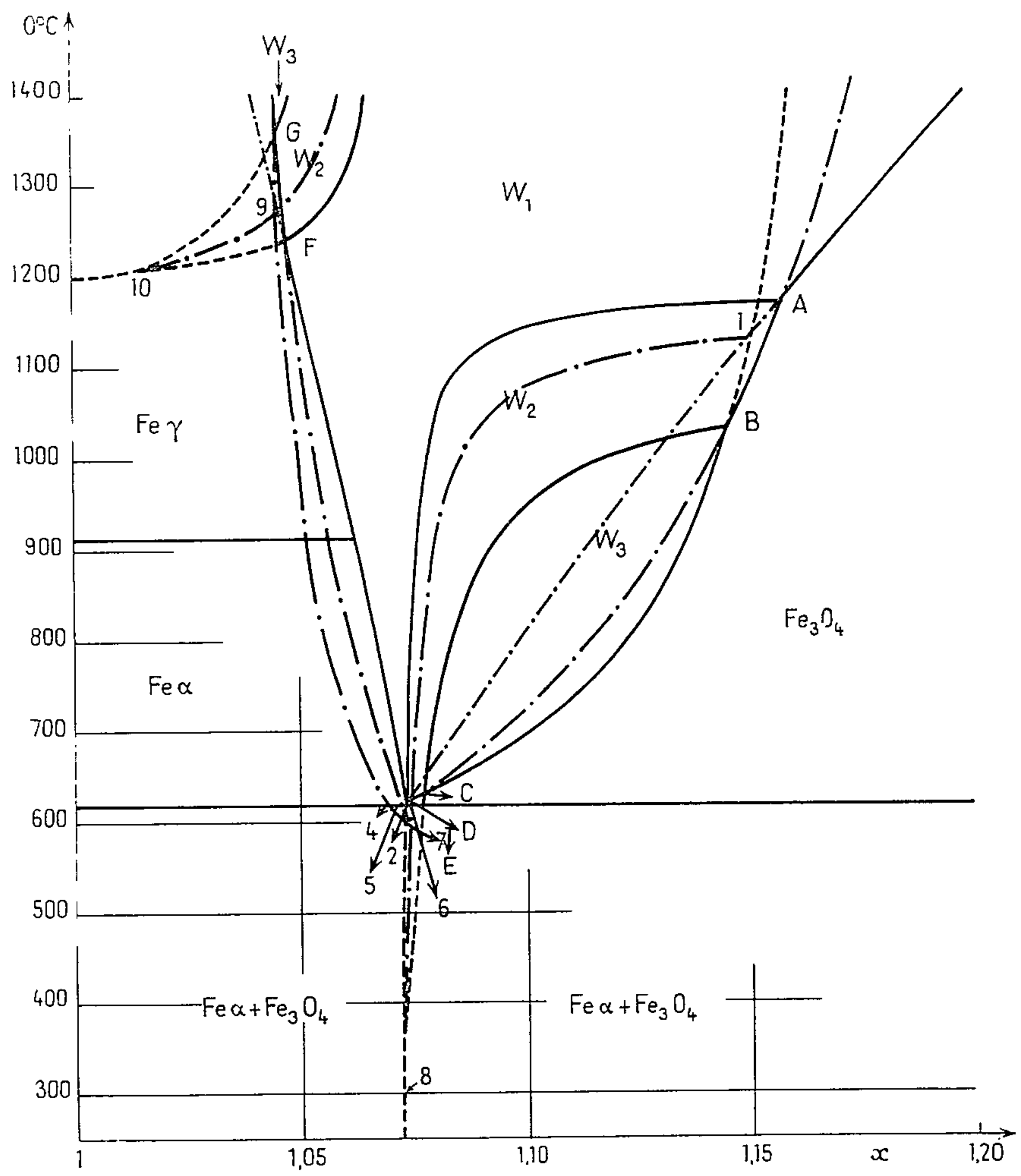
| Point. | Phases en équilibre. | T (°K). | (°C). | *x*. | log *p'*. |
|---|---|---|---|---|---|
| A ......... | $W_1$, $W_2$, $Fe_3O_4$ | 1446 | 1173 | 1,1572 | − 9,569 |
| B ......... | $W_2$, $W_3$, $Fe_3O_4$ | 1309 | 1036 | 1,1452 | −11,985 |
| C ......... | $W_2$, $W_3$, $Fe_3O_4$ | 905 | 632 | 1,0773 | −23,427 |
| D ......... | $W_1$, $W_2$, $Fe_3O_4$ | 891 | 618 | 1,0734 | −23,978 |
| E ......... | $W_1$, Fe, $Fe_3O_4$ | 890 | 617 | 1,0733 | −24,018 |
| F ......... | $W_1$, $W_2$, Fe | 1514 | 1241 | 1,0500 | −11,381 |
| G ......... | $W_2$, $W_3$, Fe | 1633 | 1360 | 1,0454 | −10,071 |

TABLEAU III.

*Points triples éventuels entre phases métastables.*

| Point. | Phases intéressées. | T (°K). | t (°C). | x. | log p'. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 ........ | $W_1$, $W_3$, $Fe_3O_4$ | 1402 | 1129 | 1,1500 | −10,291 |
| 2 ........ | $W_1$, $W_3$, $Fe_3O_4$ | 899 | 626 | 1,0745 | −23,660 |
| 3 ........ | $W_2$, Fe, $Fe_3O_4$ | 890 | 617 | 1,0731 | −24,018 |
| 4 ........ | $W_3$, Fe, $Fe_3O_4$ | 890 | 617 | 1,0700 | −24,018 |
| 5 ........ | $W_1$, $W_2$, Fe | 887 | 614 | 1,0732 | −24,121 |
| 6 ........ | $W_1$, $W_3$, Fe | 866 | 593 | 1,0742 | −24,873 |
| 7 ........ | $W_2$, $W_3$, Fe | 856 | 583 | 1,0763 | −25,230 |
| 8 ........ | $W_1$, $W_2$, $W_3$ | 575 | 302 | 1,0727 | −41,709 |
| 9 ........ | $W_1$, $W_3$, Fe | 1545 | 1272 | 1,0461 | −11,019 |
| 10 ........ | $W_1$, $W_2$, $W_3$ | 1484 | 1211 | 1,0168 | −12,522 |

La figure donne la projection plane du diagramme d'état des trois variétés de wustites déduit de nos expériences.




Seules, les courbes tracées en trait plein représentent des frontières entre phases stables. Les points triples entre phases stables (tableau II) sont notées par des lettres. Les points triples métastables éventuels (tableau III) sont indiqués par des nombres.

4. *Remarques.* — A. Nous n'avons pu mettre en évidence la transformation du fer *alpha* en fer *gamma* sur la frontière fer/wüstite.

B. Sauf sur les frontières, les expériences conduisant aux constantes du tableau I, ont été effectuées entre 800 et 1250°C : les parties supérieure et inférieure du diagramme sont donc extrapolées.

C. Les résultats de L. S. Darken et R. W. Gurry [5] sur les frontières des wüstites 1 et 2 sont conformes aux nôtres.

D'autre part, la confrontation statistique de nos résultats sur les deux frontières wüstite/fer et wüstite/magnétite avec ceux de L. S. Darken et R. W. Gurry [5], y compris ceux de divers auteurs antérieurs qu'ils ont utilisés, montre qu'il ne serait pas déraisonnable de les confondre tous dans un même ensemble (probabilité de cette hypothèse : 0,17, environ). Les équations (1) et (2) deviendraient alors :

$$\log P'_0 = -27\,504\,T^{-1} + 6,774, \tag{9}$$

$$\log P'_1 = -33\,384\,T^{-1} + 13,552. \tag{10}$$

L'intervalle de confiance de $\log P'_0$ s'élève à $\pm$ 0,100 et celui de $\log P'_1$ à $\pm$ 0,170. Celui des constantes de l'équation (9) est respectivement $\pm$ 145 et $\pm$ 0,036 et celui des constantes de l'équation (10), $\pm$ 290 et $\pm$ 0,119, respectivement. La température du point invariant de G. Chaudron serait 867°K, soit 594 $\pm$ 6°K, avec $\log p' = -24,930$ et $x = 1,0721$.

Le diagramme qui utiliserait les équations (9) et (10) sera publié dans un autre recueil.

D. La frontière qui semblait la moins évidente entre $W_2$ et $W_3$ se trouve déjà confirmée entre 900 et 820°C par les brisures des isothermes obtenues par thermogravimétrie, lors du passage de $W_3$ à $W_2$ [[1], [6]]. Elle est encore confirmée par dilatométrie [4].

Enfin, un certain nombre de points expérimentaux se placent très près des frontières métastables données à titre indicatif.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) P. Raccah et P. Vallet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1919.
(2) P. Vallet, M. Kleman et P. Raccah, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 136.
(3) F. Marion, *Thèse*, 1955 ou *Doc. Metal.*, n° 24, 1955.
(4) C. Carel et P. Vallet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3281.
(5) L. S. Darken et R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.
(6) P. Raccah, *Thèse*, série B, n° d'ordre 8, n° de série 7, Rennes, 1962.

*(Laboratoire de Chimie générale A,*
*Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine*
et *Département de Chimie physique*
*de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
*Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action du méthanol sur les gels de silice.*

Note (*) de MM. **Michel Baverez** et **Jack Bastick**, transmise par M. Georges Champetier.

On montre que le méthanol réagit à la température ordinaire sur les gels de silice avec formation d'eau. La stœchiométrie de la réaction varie en fonction de la température de déshydratation du gel. On conclut que les groupements hydroxyles superficiels estérifient l'alcool et que les « doubles ponts oxygène » qui apparaissent au cours de la déshydratation sont le siège d'une réaction d'addition.

Les auteurs [(1), (2)] qui ont étudié l'adsorption du méthanol sur les gels de silice déshydratés ont noté qu'une partie de l'alcool adsorbé ne peut être éliminée que par une élévation importante de la température. Cette adsorption irréversible serait analogue à celle de l'eau et ferait intervenir les mêmes mécanismes.

Cependant, à la suite de travaux (3) qui ont mis en évidence le caractère acide des groupements hydroxyles superficiels des gels de silice, nous avons pensé qu'une réaction d'estérification était susceptible de se produire au cours des expériences d'adsorption : le dégagement d'eau résultant pouvait avoir échappé aux chercheurs précédents qui travaillaient exclusivement par mesures de pressions et de volumes.

Nous avons donc procédé à des essais préliminaires sur différents gels qui ont effectivement montré que le méthanol liquide ou gazeux réagit à la température ordinaire, sur les gels de silice avec fixation d'alcool et dégagement d'eau. L'alcool n'est éliminé de la surface qu'à partir de 400°C, sous forme d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique, de méthane, d'hydrogène et d'eau.

Ce phénomène pouvait apporter des renseignements nouveaux sur la structure superficielle des gels de silice, aussi en avons-nous entrepris l'étude en nous attachant à déterminer les quantités d'alcool fixé et d'eau libérée en fonction de la température de déshydratation du gel et à établir ainsi la stœchiométrie de la réaction.

On opère sur un gel macroporeux dont le diamètre moyen des pores est de 50 Å environ et dont la surface B. E. T. après déshydratation sous vide à 400 et 800°C est respectivement de 540 et 350 $m^2/g$. Le méthanol est déshydraté par une distillation sur une longue colonne à garnissage qui abaisse sa teneur en eau à 1 mg/g environ. On en fait réagir à la température ordinaire 5 $cm^3$ à l'état liquide sur 1,5 g de gel préalablement dégazé pendant 12 h sous un vide de $10^{-4}$ mm de mercure, à des températures comprises entre 100 et 800°C.

Après 12 h de contact et pour éviter des phénomènes secondaires tels qu'une adsorption d'eau, on chauffe le gel pendant 24 h à sa température de déshydratation, en recueillant l'eau et éventuellement l'alcool qui se désorbent. On limite cependant la température de ce dégazage à 400°C pour ne pas provoquer la décomposition thermique de l'alcool chimisorbé.

L'eau dégagée au cours de la réaction est dosée par le réactif de Karl Fisher. On détermine d'autre part la quantité de méthanol fixé en chauffant le gel qui a réagi à 800°C dans un courant d'oxygène et en dosant volumétriquement le gaz carbonique ainsi formé.

On constate, quelle que soit la température de déshydratation du gel un dégagement d'eau et une fixation d'alcool. La stœchiométrie de la réaction, qui peut être caractérisée par le rapport R = (nombre de moles d'eau dégagées)/(nombre de moles de méthanol fixées), varie en fonction de la température de prétraitement du gel.

Le rapport R décroît progressivement de la valeur R = 0,95 à la valeur R = 0,64 lorsque la température de déshydratation croît de 100 à 800°C.

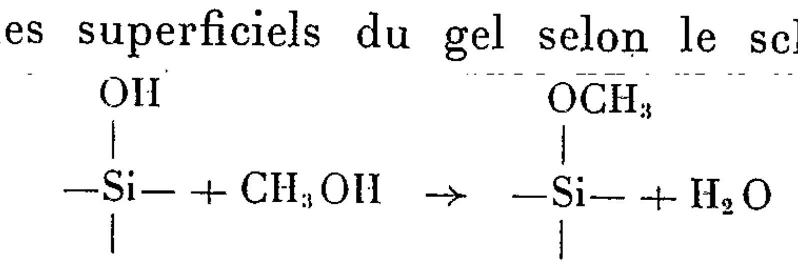
Simultanément, la quantité d'alcool fixé par mètre carré de gel augmente de 1,25 à 1,70 mole/m² tandis que la quantité d'eau libérée par mètre carré de gel reste sensiblement constante et égale à 1,2 mole/m².

*Résultats expérimentaux.*

| Déshydratation avant réaction (°C). | Dégazage après réaction (°C). | Surface B. E. T. (m²/g). | Eau dégagée (mole/m²). | Alcool fixé (mole/m²). | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 95 | 580 | 1,22 | 1,28 | 0,95 |
| 175 | 170 | 580 | 1,16 | 1,25 | 0,93 |
| 250 | 245 | 570 | 1,22 | 1,36 | 0,90 |
| 350 | 345 | 550 | 1,19 | 1,40 | 0,85 |
| 725 | 400 | 415 | 1,12 | 1,49 | 0,75 |
| 800 | 400 | 350 | 1,09 | 1,70 | 0,64 |

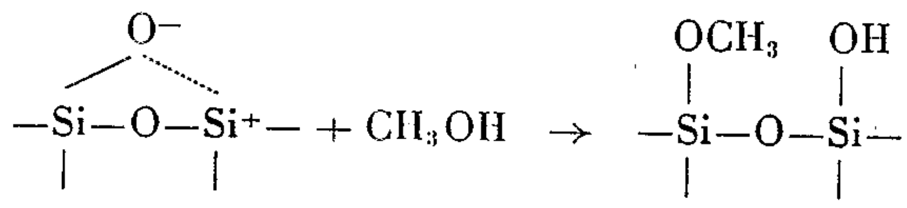
Ces résultats suggèrent l'existence de deux processus simultanés : à côté d'une réaction (A), caractérisée par un rapport R égal à 1, il apparaît progressivement, lorsque la température de déshydratation augmente, une réaction (B) qui provoque la diminution du rapport R qu'on observe expérimentalement. On ne peut attribuer (A) à un déplacement par l'alcool de molécules d'eau préexistant à la surface du gel à moins que d'admettre leur existence sur des gels déshydratés au-delà de 700°C; ce qui est très peu probable et contraire de l'opinion de tous les auteurs. Il semble donc bien que la réaction (A) soit une estérification du méthanol par les groupements hydroxyles superficiels du gel selon le schéma

(A)



La réaction (B) consisterait en une addition du méthanol sur les « doubles ponts oxygène » qui ont pris naissance lors de la déshydratation selon le schéma

(B)



Il est de plus possible qu'une partie de l'eau formée au cours de la réaction (A) se fixe sur ces mêmes groupements en une réaction inverse de la déshydratation.

*En résumé*, il apparaît que le méthanol peut réagir sur les gels de silice suivant deux processus simultanés : d'une part, sur les hydroxyles superficiels en donnant lieu à une réaction d'estérification (A) et, d'autre part, sur les doubles ponts oxygène en donnant lieu à une réaction d'addition (B).

L'apparition du mécanisme (B) pour des températures de déshydratation de l'ordre de 150-200°C indique qu'il se forme dès ces températures des doubles ponts oxygène au cours de la déshydratation thermique et confirme les résultats que nous avons obtenus par ailleurs (4), en étudiant l'action du gaz chlorhydrique sur les gels de silice.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) A. V. Kiselev, *The structure and properties of porous materials*, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, p. 209.

(2) V. Stober, *Kolloid Z.*, 145, 1956, p. 17.

(3) J. Bastick, *Thèse*, Nancy, 1958.

(4) M. Baverez, B. Hatier, M. Bastick et J. Bastick, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(*Laboratoire de Physicochimie industrielle,*
*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques,*
*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réactivité comparée des halogénures aliphatiques à longueur de chaîne moyenne en fonction de l'halogène.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Delpuech**, présentée par M. Paul Pascal.

L'énergie d'activation $E^{\neq}$ des réactions des halogénures d'alcoyle primaires normaux $C_nH_{2n+1}X$ varie dans l'ordre Cl, Br, I, décroissant pour un mécanisme (II) bimoléculaire « $SN_2$ » et croissant pour un mécanisme (I) par carbocation. L'augmentation de la taille de X se traduit par un déplacement vers les courtes longueurs de chaîne de la discontinuité de $E^{\neq}$ pour la réaction (I), tandis que la réaction (II) subit un nivellement des valeurs de $E^{\neq}$ en fonction de $n$.

Des travaux précédents [1], [2] nous ont montré des anomalies dans la réactivité des bromures primaires de $n$-alcoyle. C'est surtout l'énergie d'activation $E^{\neq}$ qui exprime ces observations. Nos expériences concernent deux types différents de réactions :

(I) Substitution nucléophile monomoléculaire par carbocation (solvolyse dans l'acide formique faiblement aqueux) : brusque augmentation de $E^{\neq}$ lorsque $n$ passe de 4 à 5, suivie d'une constance approchée.

(II) Substitution nucléophile bimoléculaire (hydrolyse basique dans le diméthylsulfoxyde) : maximum net de $E^{\neq}$ pour $n = 6$.

Nous avons éprouvé, dans la présente série d'expériences, la généralité du phénomène en faisant varier comme seul paramètre le groupe partant X d'halogénures d'alcoyle $C_nH_{2n+1}X$ (X = Cl, Br, I). Les phénomènes observés sont très différents selon le type de réaction (I) ou (II).

La réaction (II) montre une augmentation normale des constantes de vitesse $k$ lorsque X varie selon la séquence Cl, Br, I, l'ordre de grandeur de $k$ ($10^{-2}$ mole$^{-1}$.l$^{+1}$.s$^{-1}$) étant respectivement : 1,150 et 700 (tableau 1). En ce qui concerne les énergies d'activation, la figure 1 montre que :

$$E^{\neq}\ (\text{iodures}) < E^{\neq}\ (\text{bromures}) < E^{\neq}\ (\text{chlorures}).$$

L'ordre observé est bien celui de l'énergie des liaisons C—X. L'aspect du diagramme est le même, compte tenu de l'erreur expérimentale moyenne : ± 0,1 kcal, pour les chlorures et les bromures; pour les iodures le maximum est moins net. Il semble qu'une augmentation du volume réactionnel par la taille croissante du groupe partant ait pour effet de niveler les énergies d'activation dans une réaction « $SN_2$ », et non de décaler le maximum d'une ou plusieurs unités, comme pouvait le suggérer notre comparaison antérieure de la réactivité des bromures aliphatiques selon le type de réaction (I) et (II).

Les résultats sont totalement différents pour la réaction (I), que nous n'avons pu explorer, dans le cas des chlorures, que pour la seule valeur $n = 7$, par suite de leur volatilité et de leur faible réactivité jointe à la nécessité d'opérer en vase ouvert. Les vitesses croissent selon la séquence Cl, I, Br; il y a donc un maximum de vitesse pour X = Br si l'on prend l'ordre de nucléophilicité attendu (et vérifié pour II) : Cl, Br, I.

TABLEAU 1.

*Constantes de vitesse* $10^4\,k$ (mole $l^{-1}.s^{-1}$) *de l'hydrolyse basique des chlorures et iodures de n-alcoyle.*

[Pour les bromures, *voir* (2)].

| n.... | Chlorures. | | | | | Iodures | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T (°C). | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
| 10..... | – | – | – | – | – | 223 | 177 | 161 | 153 | 153 |
| 15..... | – | – | – | – | – | 368 | 288 | 260 | 252 | 249 |
| 20..... | – | – | – | – | – | 585 | 461 | 413 | 403 | 401 |
| 25..... | 1,30 | 1,11 | 1,02 | 0,98 | 1,02 | 925 | 726 | 645 | 637 | 629 |
| 30..... | 2,22 | 1,83 | 1,74 | 1,69 | 1,71 | – | – | – | – | – |
| 35..... | 3,70 | 3,09 | 2,91 | 2,92 | 2,83 | – | – | – | – | – |
| 40..... | 6,05 | 5,17 | 4,73 | 4,84 | 4,64 | – | – | – | – | – |

L'ordre de grandeur de $k$ ($10^{-8}.s^{-1}$) est respectivement : 1,10 et 4 (tableau 2). Ceci indique un phénomène agissant en sens inverse de l'énergie des liaisons C-X et qui ne peut être que l'énergie de solvatation

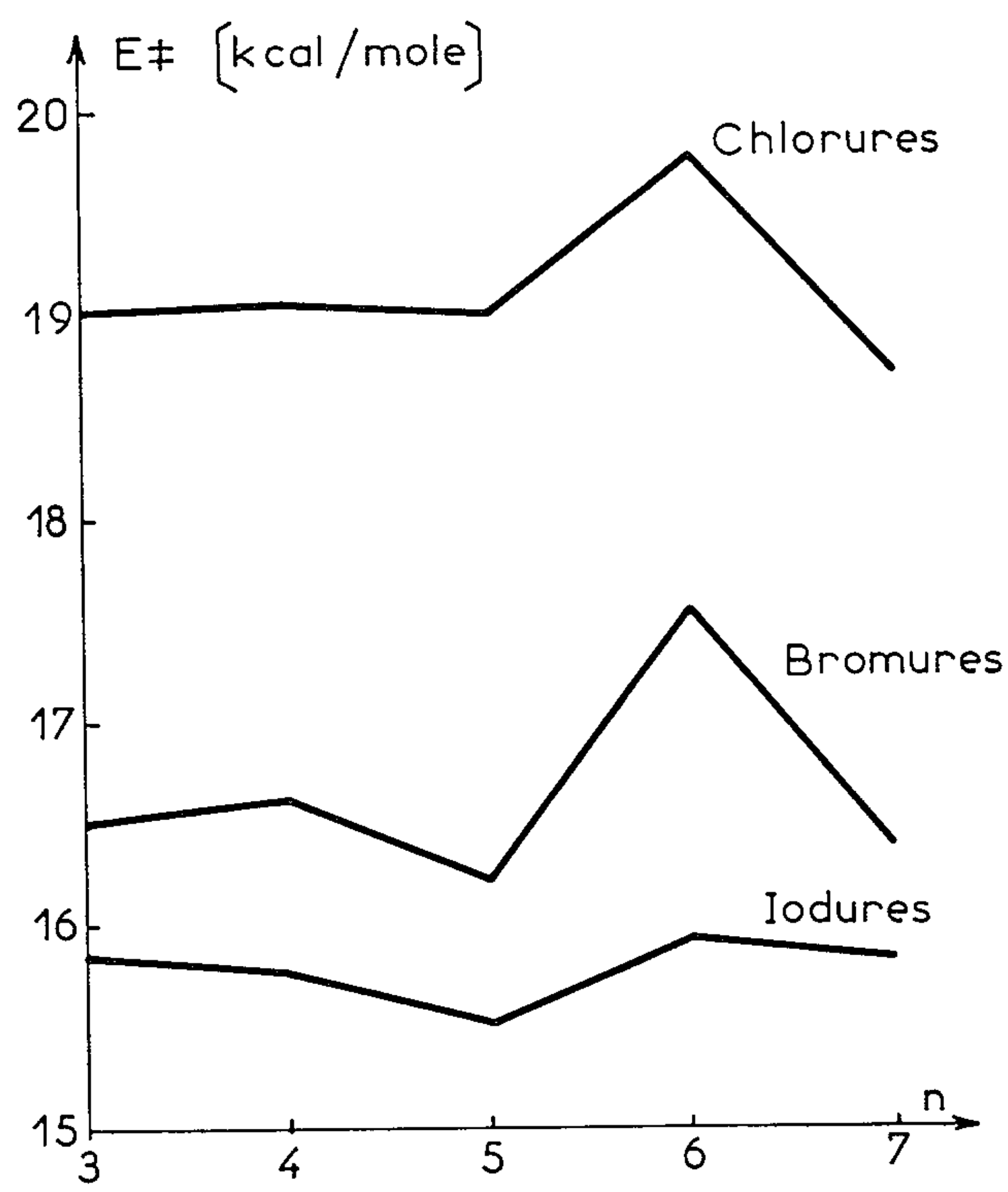



Fig. 1.

du complexe activé, variant parallèlement à celle des ions $X^-$ libres, laquelle est plus grande pour les petits ions. Ceci est corroboré par une étude des énergies d'activation, où l'on trouve une séquence normale Cl, Br, I, mais *en sens inverse de la réaction* (II) :

$$E^{\neq}\,(\text{chlorures}) < E^{\neq}\,(\text{bromures}) < E^{\neq}\,(\text{iodures}).$$

TABLEAU 2.

*Constantes de vitesse* ($10^8.s^{-1}$) *de la solvolyse dans l'acide formique des iodures et chlorure de n-alcoyle.*

[Pour les bromures, *voir* (1)].

| T (°C). | *a*. | Iodures. $n = 3$. | Iodures. $n = 4$. | Iodures. $n = 5$. | Iodures. $n = 6$. | Iodures. $n = 7$. | Chlorure. $n = 7$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 72,4 | 1,5 | 7,9 | 7,12 | 7,8 | 8,7 | 8,8 | 3,17 |
| | 2,5 | 9,62 | 8,67 | 9,4 | 10,2 | 10,3 | 3,64 |
| | 3,5 | 11,4 | 10,0 | 11,2 | 11,8 | 11,9 | 4,12 |
| | 4,5 | 13,4 | 11,8 | 12,8 | 13,5 | 13,6 | 4,59 |
| 80 | 1,5 | 16,4 | 15,9 | 16,7 | 18,7 | 18,3 | 6,17 |
| | 2,5 | 19,8 | 19,2 | 20,0 | 21,7 | 22,1 | 7,08 |
| | 3,5 | 24,0 | 22,1 | 23,7 | 25,8 | 25,6 | 8,13 |
| | 4,5 | 28,1 | 25,4 | 27,2 | 29,7 | 29,2 | 9,00 |
| 88 | 1,5 | 34,8 | 34,0 | 35,5 | 40,3 | 39,9 | 12,1 |
| | 2,5 | 41,7 | 40,8 | 43,7 | 46,8 | 47,9 | 14,0 |
| | 3,5 | 50,3 | 49,2 | 51,3 | 56,3 | 56,6 | 16,0 |
| | 4,5 | 60,1 | 57,5 | 59,5 | 63,8 | 64,5 | 18,6 |
| 95,2 | 1,5 | 64,6 | 68,4 | 68,8 | 77,4 | 77,7 | 21,9 |
| | 2,5 | 79,0 | 82,0 | 85,7 | 91,2 | 95,5 | 25,8 |
| | 3,5 | 96,5 | 97,7 | 102 | 107 | 108 | 29,3 |
| | 4,5 | 111 | 114 | 119 | 123 | 125 | 33,0 |

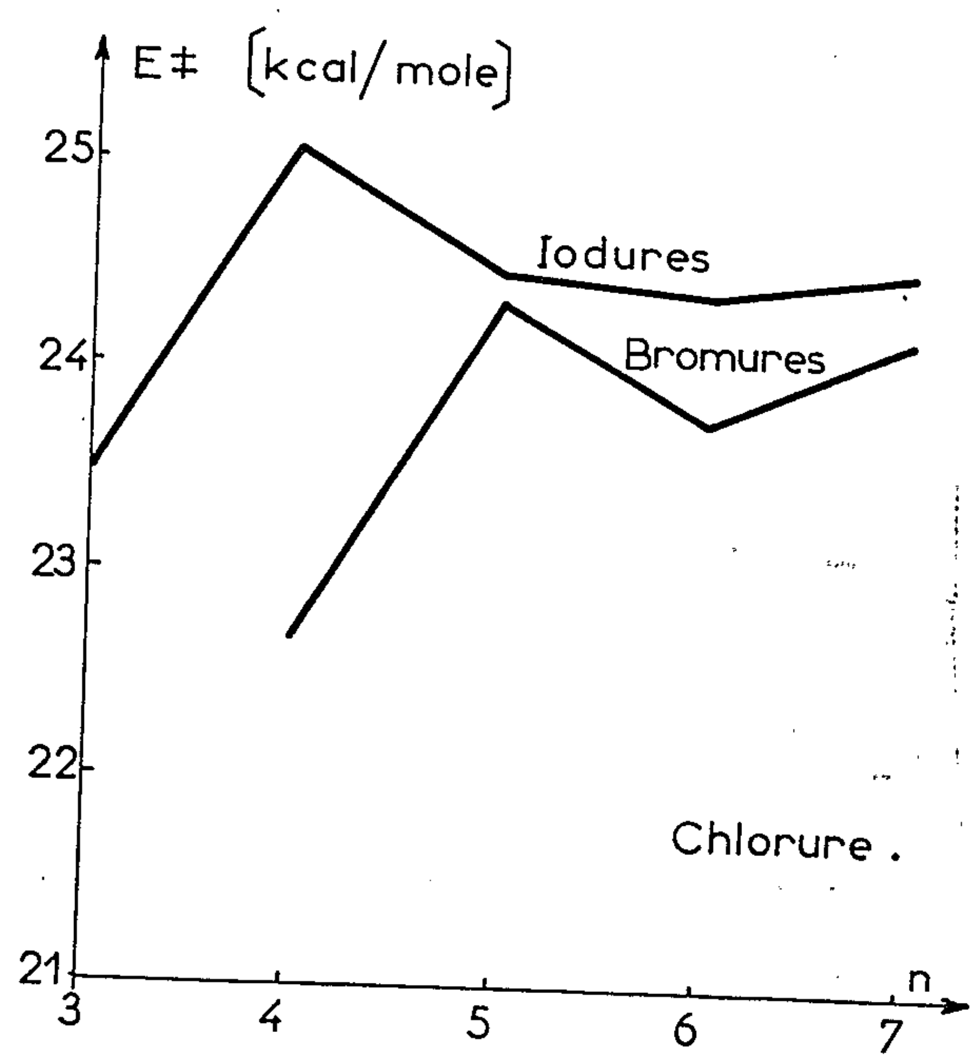



Fig. 2.

L'énergie de solvatation est dominante dans la réaction (I), assistée par le solvant (3), et impose sa variation, ce qui confirme le mécanisme de (I). Elle est peu importante dans le cas du D. M. S. O., solvant dipolaire

aprotique ([4]); une inversion de réactivité aussi nette pour des groupes partants d'un caractère nucléophile aussi différencié dans des conditions strictement comparables, est remarquable; l'inversion de vitesse, selon la solvatation fréquemment signalée pour des groupes nucléophiles *attaquants* de force voisine, est ainsi confirmée pour les groupes partants.

La figure 2 montre l'aspect des variations de $E^{\neq}$ selon $n$ pour X = Br et X = I. Le fait saillant est le décalage d'une unité vers les petites valeurs de $n$ de la discontinuité de $E^{\neq}$ (de l'ordre de 1,5 kcal/mole) lorsque la taille de X augmente. Dans ce cas, la valeur critique $n_m$ de $n$ est effectivement plus petite lorsque croît le volume réactionnel (volume de l'halogène, partiellement ionisé, augmenté de sa couche de solvatation) dans l'état de transition, comme nous l'avions prévu ([1]), sans qu'il y ait nivellement des valeurs de $E^{\neq}$, comme dans le cas de la réaction (II).

L'étude détaillée de l'entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$ et des graphiques $E^{\neq}$ fonction de $\Delta S^{\neq}$ sera exposée ultérieurement; signalons simplement que, pour un halogène et un type de réaction donnés, $\Delta S^{\neq}$ est une fonction linéaire de $E^{\neq}$.

(*) Séance du 23 mars 1964.

([1]) J. J. DELPUECH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 664.
([2]) A. KIRRMANN et J. J. DELPUECH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 127.
([3]) J. J. DELPUECH, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 934.
([4]) A. J. PARKER, *Quarterly review*, 1963, p. 163.

*(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le mécanisme de la méthylation des amines primaires par le formol et l'acide formique.* Note (*) de M. **Philippe Le Hénaff**, transmise par M. Georges Champetier.

La méthylation des amines primaires par le mélange de formol et d'acide formique s'effectue probablement par la réaction d'ions carboniums de la forme $RR'N—CH_2^+$ sur l'anion formique $HCO_2^-$ comme l'indiquent les résultats des mesures de vitesse en fonction du pH, des concentrations des réactifs de départ et de la force ionique.

Dans deux Notes précédentes [1], nous avons examiné le mécanisme de la méthylation de l'ammoniac et des méthylamines par le formol seul. La présente Note a pour but de rendre compte des études faites pour éclaircir le mécanisme de l'action des mélanges de formol et d'acide formique sur les amines primaires en solution aqueuse.

Cette réaction connue sous le nom de réaction de Wallach, se représente globalement par l'équation

$$R—NH_2 + HCHO + HCO_2H \rightarrow R—NH—CH_3 + CO_3H_2.$$

Bien qu'elle ait fait l'objet d'applications assez nombreuses [(2) à (5)], peu de renseignements ont été recueillis sur son mécanisme exact; son étude cinétique permet pourtant d'émettre une hypothèse plausible à ce sujet. La réaction peut en effet être suivie par le dosage du gaz carbonique dégagé; on peut ainsi étudier aisément l'influence des différents facteurs sur cette vitesse de réaction.

L'interprétation des résultats est cependant compliquée par l'existence de combinaisons entre amine primaire et formol. En première approximation, on peut considérer que les sels d'amine primaire en présence de formol donnent lieu à l'équilibre suivant :

$$3RNH_3^+ + 3HCHO \rightleftharpoons (RN{=}CH_2)_3H^+ + 3H_2O + 2H^+.$$

Le trimère cyclique de méthylène-amine existe sous forme de cation aux pH légèrement acides et passe à l'état de molécule neutre $(RN{=}CH_2)_3$ vers pH 7. De plus, il existe en milieu acide une combinaison plus simple entre une molécule de sel d'amine et une molécule de formol suivant l'équation

$$R—NH_3^+ + HCHO \rightleftharpoons R—NH_2^+—CH_2OH.$$

Ce composé doit être en équilibre avec son produit de déshydratation $R—NH^+{=}CH_2$ dont une des formes mésomères est l'ion carbonium $R—NH—CH_2^+$.

Il semble qu'aux pH acides existe également une petite quantité du composé $R—NH^+(CH_2OH)_2$; c'est seulement pour des concentrations

faibles en amine et élevées en formol que se formerait le corps $RN(CH_2OH)_2$, moins stable en général que le trimère $(RN{=}CH_2)_3$.

Les arguments conduisant à ces conclusions ont été signalés dans des publications précédentes [(1), (6)] et résident principalement d'une part dans la dépendance vis-à-vis du pH et des concentrations des réactifs de la courbe de neutralisation de l'amine en présence de formol, d'autre part dans les résultats de dosage de ces mélanges par le sulfite de sodium dans des conditions variées; la cryométrie apporte également des arguments en ce sens (7).

Dans le cas des amines primaires qui ont fait l'objet de cette étude, monométhylamine, glycocolle et monoéthanolamine, les valeurs des constantes des équilibres suivants ont été déterminées à 75° :

$$\frac{(HCHO)^3(R-NH_3^+)^3}{[(R-N{=}CH_2)_3H^+](H^+)^2} = K_1;$$

$$\frac{[(R-N{=}CH_2)_3](H^+)}{[(R-N{=}CH_2)_3H^+]} = K_2; \qquad \frac{(RNH_3^+)(HCHO)}{(R-NH_2^+-CH_2OH)} = K_3.$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Monométhylamine : | $\log K_1 = 10{,}2$, | $\log K_2 = -7{,}0$, | $K_3 = 3$; |
| Glycocolle : | $\log K_1 = 10{,}6$, | $\log K_2 = -7{,}3$, | $K_3 \geq 8$; |
| Monoéthanolamine : | $\log K_1 = 9{,}9$, | $\log K_2 = -6{,}4$, | $K_3 = 2{,}5$. |

Ces équilibres permettent le calcul de la quantité des différents composés présents en solution en fonction du pH et de la concentration en amine et en formol.

L'étude de l'influence des concentrations des réactifs sur la vitesse initiale de la réaction à 75° montre tout d'abord sa variation linéaire avec la concentration en ion formique $HCO_2^-$; l'acide formique $HCO_2H$ est au contraire inactif, ainsi d'ailleurs que la formamide $HCONH_2$.

L'influence des concentrations des autres réactifs sur la vitesse est moins simple. En opérant à pH 3,5, à 75°, on observe que la vitesse varie un peu moins que proportionnellement avec la teneur globale en sel d'amine. A ce pH existent seulement comme composés aminés $R-NH_3^+$ et $R-NH_2^+-CH_2OH$; on vérifie que la vitesse varie proportionnellement à la concentration calculée du composé $R-NH_2^+CH_2OH$, qui est elle-même proportionnelle à celle de l'ion carbonium $R-NH-CH_2^+$.

L'influence de la concentration en formol montre d'autre part que la vitesse est plus que proportionnelle à la concentration en formol et peut s'exprimer par la relation

$$V = k_1(RNH_3^+)(HCHO)[1 + A(HCHO)](HCO_2^-),$$

la constante A dépendant de l'amine utilisée. On en déduit que la vitesse globale est la somme de deux réactions indépendantes

$$V = k_1(RNH_3^+)(HCHO)(HCO_2^-) + k_2(RNH_3^+)(HCHO)^2(HCO_2^-).$$

Pour les trois amines étudiées, la courbe de variation de vitesse en fonction du pH pour des concentrations initiales 0,5 M en formol, formiate

et sel d'amine, passe par un maximum vers pH 4,5 et s'annule pour des pH inférieurs à 2 et supérieurs à 7,5. Dans le cas de la méthylamine et de la monoéthanolamine, l'emplacement de cette courbe de vitesse concorde sensiblement avec la courbe calculée dans l'hypothèse d'une vitesse donnée par l'expression précédente. Pour le glycocolle au contraire, on observe aux pH supérieurs à 5 un décalage important entre la courbe calculée et la courbe expérimentale; ce décalage pourrait s'expliquer par la participation à la réaction du cation du trimère $(RN{=}CH_2)_3H^+$ qui peut prendre lui aussi la forme carbonium. Des expériences complémentaires semblent confirmer cette hypothèse.

On trouve dans l'influence de la force ionique sur la vitesse de réaction un argument supplémentaire tendant à montrer que la réaction se déroule entre un ion chargé positivement et l'anion formique. Dans le cas d'une réaction entre un ion négatif et un ion positif, le logarithme de la vitesse varie en fonction de la force ionique $j$ suivant la relation

$$\log V = -Aj^{0,5} + Bj + \text{Cte},$$

la constante A, indépendante des réactifs, ayant une valeur voisine de 1, la constante B dépendant au contraire de la nature des réactifs.

L'expérience montre que cette relation est vérifiée à pH 4,5 dans le cas de la méthylamine et de la monoéthanolamine, la valeur de A étant bien retrouvée. Dans le cas du glycocolle dont la charge globale est nulle, la vitesse doit être indépendante de la force ionique; ici encore, on trouve une bonne concordance entre la théorie et l'expérience.

L'ensemble de ces résultats montre donc que la méthylation des amines primaires en présence d'acide formique met en jeu d'une part un composé d'amine et de formol chargé positivement, d'autre part une molécule d'anion formique. L'étude d'autres réactions du formol avec les amines a déjà mis l'accent sur le rôle des ions carboniums dans ces condensations [6].

Il paraît logique de supposer que les composés réactifs dans la méthylation de la méthylamine et de la monoéthanolamine par le formol et l'acide formique sont les ions $R{-}NH{-}CH_2^+$ et $R{-}N(CH_2OH){-}CH_2^+$. Dans le cas du glycocolle viendrait s'ajouter une contribution due à l'ion carbonium dérivé du trimère $(RN{=}CH_2)_3H^+$.

La réaction de l'ammoniac avec le formol et l'acide formique a également été étudiée; cependant, même aux bas pH, la présence d'hexaméthylènetétramine perturbe fortement les mesures et il n'est pas possible de déduire des résultats des mesures des conclusions aussi nettes que dans le cas des amines primaires. Il semble pourtant que le même schéma général pourrait s'appliquer à cette transformation, les composés responsables étant alors $NH^2{-}CH_2^+$, $HOCH_2NH{-}CH_2^+$ et $(HOCH_2)_2N{-}CH_2^+$; le premier de ces composés avait déjà été reconnu comme intermédiaire dans la décomposition de l'aminométhanesulfonate de sodium

$H_2N—CH_2—SO_3Na$ ([8]). Notons que l'ion carbonium dérivé du cation de l'hexaméthylènetétramine ne paraît pas intervenir dans la réaction : on observe en effet au départ de l'hexaméthylènetétramine un retard à la réaction qui correspond sensiblement au temps nécessaire à l'hydrolyse de ce corps complexe en sel d'ammonium et formol.

Les résultats de cette étude complètent donc ceux qui avaient déjà été rassemblés sur les mécanismes des réactions du formol avec les amines. Dans tous les cas qui ont été examinés jusqu'à présent, le rôle des ions carboniums apparaît déterminant; l'ensemble des réactions étudiées peut ainsi s'expliquer par l'intermédiaire d'un seul type de réactif de formule générale $RR'N—CH_2^+$ dont la réactivité exceptionnelle peut donner lieu soit à des méthylations suivant les mécanismes décrits dans la présente Note ainsi que dans les précédentes, soit à des réactions de condensation avec les amines pour édifier des molécules complexes dont un exemple serait l'hexaméthylènetétramine, soit enfin à des condensations avec des ions $SO_3^=$ ou $CN^-$ pour donner des aminométhane sulfonates ou des aminonitriles.

(*) Séance du 1er avril 1964.

([1]) P. Le Hénaff, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2669; 258, 1964, p. 896.
([2]) W. Eschweiler, *Ber.*, 38, 1905, p. 880.
([3]) H. T. Clarke et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4571.
([4]) A. I. Titov, *Zhur. Obschei. Khim.*, 23, 1953, p. 290.
([5]) M. Sommelet et H. Ferrand, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 35, 1924, p. 446.
([6]) P. Le Hénaff, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 366-392; *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 270.
([7]) French et Edsall, *Advances in protein chemistry*, 2, 1945, p. 277-330.
([8]) P. Le Hénaff, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3090.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'étude, avec une électrode à disque tournant, de la diffusion convective au cours du polissage électrolytique de l'aluminium.* Note (*) de MM. **Michel Daguenet**, **Israël Epelboin** et **Michel Froment**, transmise par M. Jean Wyart.

Emploi d'une électrode à disque d'aluminium, tournant jusqu'à 30 000 t/mn et immergée dans une solution alcoolique de perchlorate de magnésium. Les auteurs montrent qu'il existe un domaine de tensions où la vitesse de dissolution est essentiellement déterminée par la diffusion convective et que la couche anodique peut être identifiée à une couche de diffusion.

Nous avons utilisé les possibilités que donne une électrode à disque tournant pour essayer de préciser dans quelle mesure la diffusion convective intervient dans le polissage électrolytique de l'aluminium en présence d'ions $ClO_4^-$. Dans ce but, nous nous sommes attachés, d'une part à déterminer l'influence de la convection sur la cinétique de la dissolution du métal, d'autre part à préciser la nature de la couche anodique.

La théorie hydrodynamique de l'électrode à disque tournant [1] montre que la densité de courant correspondant à une réaction électrochimique qui se déroule à la surface du disque est indépendante de la vitesse de rotation $\Omega$ de celui-ci. Elle montre également qu'en régime laminaire la densité du courant limite de diffusion est proportionnelle à $\Omega^{1/2}$ quelle que soit la concentration de l'électrolyte. En régime turbulent, avec un électrolyte dilué, cette densité du courant limite de diffusion est proportionnelle à $\Omega^{9/10}$, mais à notre connaissance, les calculs n'ont pas été effectués dans le cas d'un électrolyte concentré. En nous appuyant sur cette théorie, nous allons montrer que dans le cas qui nous occupe, il existe un domaine de tensions anodiques où la vitesse de la dissolution est essentiellement déterminée par la diffusion convective.

De par son principe même, le polissage électrolytique assure à l'électrode une surface toujours bien définie de superficie réelle constante; le courant est donc constamment proportionnel à la densité du courant. Nous remplaçons par conséquent l'étude de la densité de courant par celle du courant d'électrolyse qui est seul accessible aux mesures.

Nous utilisons une électrode à disque de 4 mm de diamètre; elle est immergée dans une solution alcoolique de perchlorate de magnésium [100 g de $(ClO_4)_2Mg$, $2H_2O$ par litre d'éthanol] à la température de 25°C. Le disque est entraîné par une turbine à air comprimé pouvant faire varier la vitesse de rotation jusqu'à 60 000 t/mn, mais nous ne dépassons pas 30 000 t/mn, car les projections qui se produisent aux vitesses supérieures retirent toute signification aux mesures. La vitesse de rotation est déterminée à 1 % près avec un stroboscope électronique; les courbes courant-tension sont relevées, pour différentes vitesses de rotation, dans des conditions potentiostatiques; la tension anodique $V_a$ est repérée par rapport à celle d'une électrode au calomel saturée en KCl.

La figure 1 présente, en coordonnées logarithmiques et pour différentes tensions anodiques, les variations du courant d'électrolyse en fonction de la vitesse de rotation. Aux tensions élevées, ces variations sont analogues à celles données par les courbes (1) et (2) tracées respectivement à 50 et 20 V et correspondent à deux tronçons de droite juxtaposés, de pentes approximatives 0,5 et 0,9. Il s'avère donc que, dans nos conditions expérimentales, en régime laminaire, il existe un domaine de tensions où le courant d'électrolyse est essentiellement déterminé par la diffusion. La modification de la courbe qui apparaît vers 10 000 t/mn semble montrer qu'avec les solutions

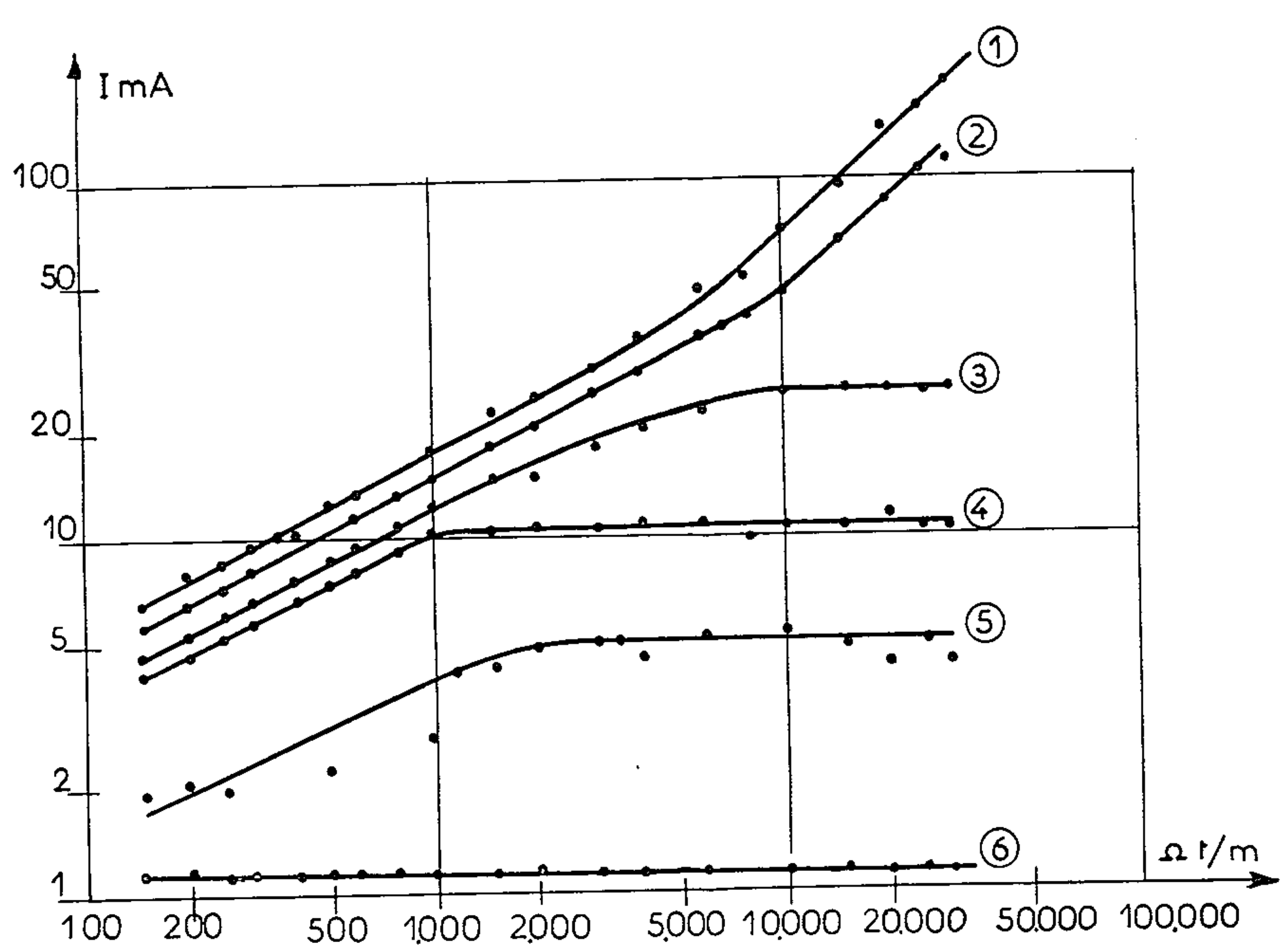



Fig. 1. — Relation entre le courant d'électrolyse I et la vitesse de rotation pour différentes tensions anodiques exprimées en volts par rapport à une électrode au calomel saturée en KCl.

(1) 50 V; (2) 20 V; (3) 5 V; (4) 3 V; (5) 1 V; (6) 0 V.

concentrées également, le courant de diffusion est proportionnel à $\Omega^{9/10}$ en régime turbulent.

Une modification se produit certainement dans le processus du polissage quand on passe de 20 à 50 V puisque les courbes (1) et (2) ne sont pas confondues. Elle doit avoir lieu au niveau de la couche anodique, mais n'affecte pas le processus initial car la valence apparente de dissolution reste voisine de 1,2, caractéristique de la dissolution de l'aluminium dans les solutions utilisées ([2]).

Aux tensions anodiques plus faibles, la diffusion ne détermine la vitesse de dissolution que dans un domaine limité de vitesses. A 5 et à 3 V par exemple [courbes (3) et (4)], on obtient un tronçon de droite de pente 0,5 correspondant à une diffusion convective en régime laminaire, puis la vitesse

de rotation augmentant, le courant devient constant. Ce n'est donc plus la diffusion, mais une réaction électrochimique se déroulant à la surface du disque qui détermine le courant. Aux faibles tensions, le polissage électrolytique ne s'effectue plus correctement, l'électrode s'oxyde partiellement, sa superficie réelle varie et le courant n'est qu'approximativement proportionnel à la densité de courant; cela explique la dispersion des points de la courbe (5) ($V_a = 1$ V) dont on peut cependant admettre qu'une partie est encore de pente 0,5. Enfin, à 0 V [courbe (6)], l'électrode est complètement oxydée et le courant est totalement indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode; à cette tension, la diffusion ne règle absolument plus la vitesse de dissolution.

L'étude de la diffusion peut être abordée par une autre méthode. L'examen au microscope électronique des répliques de carbone d'échantillons d'aluminium polis dans les conditions précitées montre une structure fine due à l'anisotropie de la vitesse de dissolution. Sur les grains convenablement orientés d'une électrode fixe, on observe des sillons réguliers dont l'espacement $d$ est proportionnel à la tension anodique $V_a$ [3]. Les répliques formées sur des électrodes à disque tournant font apparaître une structure analogue [2], mais la rotation de l'électrode modifie le rapport entre $d$ et $V_a$. La figure 2 montre que l'espacement varie en sens inverse de la vitesse de rotation.

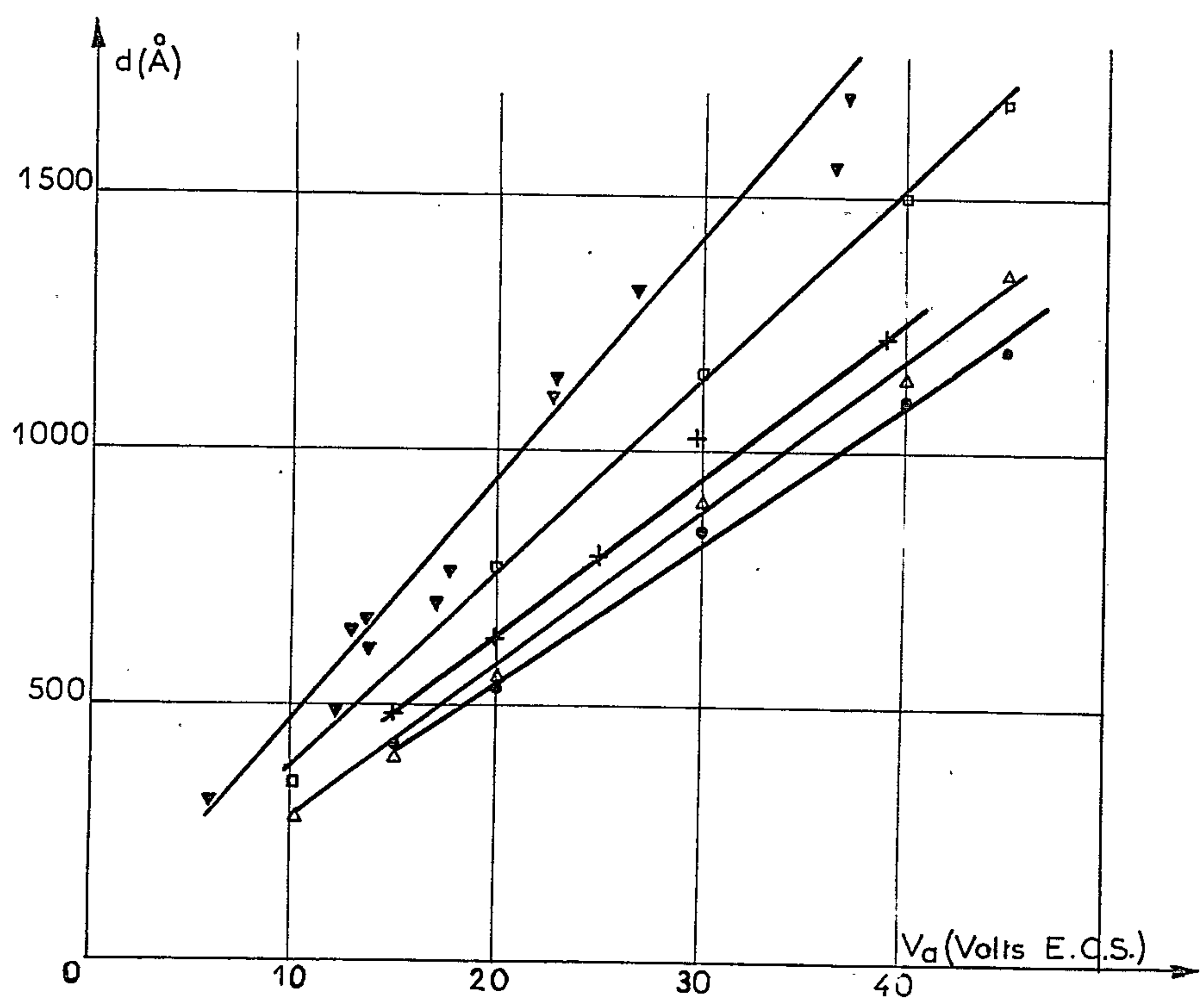



Fig. 2. — Relation entre l'espacement $d$ des sillons et la tension anodique $V_a$ pour différentes vitesses de rotation du disque en aluminium, exprimées en tours par minute.

▼ électrode fixe; □ 200 t/mn + 500 t/mn; △ 1000 t/mn; ● 1500 t/mn.

Pour expliquer la modification apparente de la relation entre l'espacement et la tension avec la vitesse de rotation, nous avons supposé que la tension $V_a$ contient un terme d'origine ohmique qu'un capillaire de Luggin ne permet pas d'éliminer complètement ([4]). Nous basant sur les courbes de la figure 2, nous avons alors établi qu'à 15 % près, ce terme croît linéairement avec $\Omega^{1/2}$. Ensuite, pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré la tension d'origine ohmique qui pouvait éventuellement apparaître, en envoyant des impulsions à travers un potentiostat à temps de réponse très court ([5]). La coupure était assurée en moins de $10^{-5}$ s et la chute de tension $V_r$ d'origine ohmique était déterminée avec une erreur relative inférieure à 5 %. Confirmant notre hypothèse, nous avons bien trouvé une tension $V_r$ et ses variations en fonction de $\Omega$ ont donné la relation

$$V_r = a + b\,\Omega^{\frac{1}{2}}.$$

Si l'on admet que la superficie réelle de l'électrode et la résistivité de la couche anodique ne varient pas sensiblement, la relation précédente montre que l'épaisseur de cette dernière varie linéairement en fonction de $\Omega^{-1/2}$. D'après la théorie hydrodynamique de l'électrode à disque tournant, il s'agit donc d'une couche de diffusion.

(*) Séance du 1er avril 1964.

([1]) V. G. Levich, *Physico-Chemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New York, 1962.

([2]) I. Epelboin et M. Froment, 14e *Colloque C.I.T.C.E.*, Moscou, 1963; *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1301.

([3]) Mlle Y. Didier et M. Froment, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1766.

([4]) C. Joly, J. P. Barret et I. Epelboin, *Rev. gén. Électr.*, 69, 1960, p. 475.

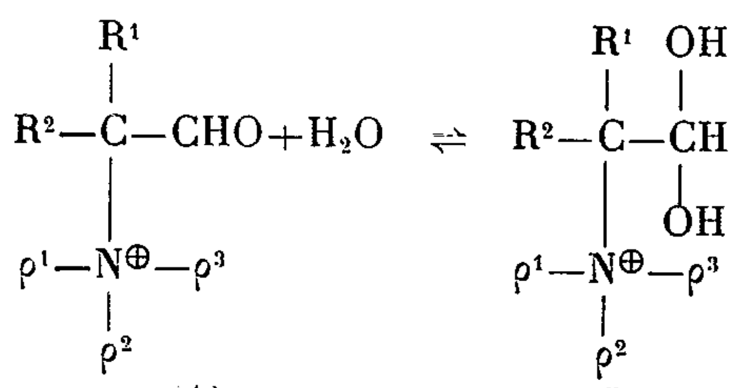
([5]) M. L. Boyer, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Paris, 1963; Éditions Métaux.

(*Physique des Liquides et Électrochimie*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique des α-ammonioaldéhydes.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Saveant** et **Yves Brault**, présentée par M. Paul Pascal.

Le comportement polarographique des α-ammonioaldéhydes est sous l'influence de la réaction d'hydratation du groupement carbonyle. Cette hydratation est assez faible et dépend de l'encombrement stérique introduit par le groupe ammonium.

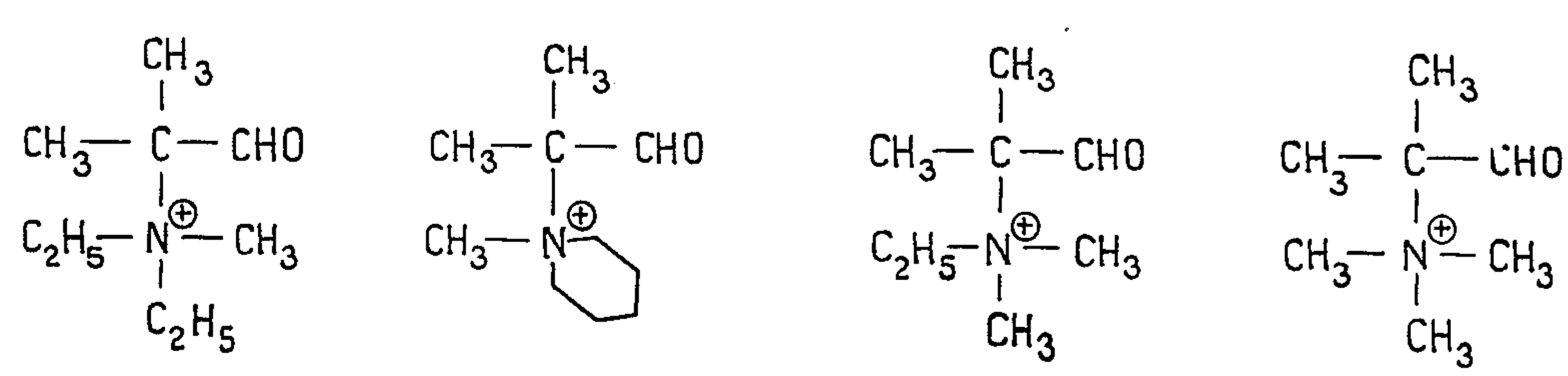
Afin de préciser le mécanisme de la réduction des α-aminoaldéhydes qui est influencée à la fois par la réaction d'hydratation du carbonyle et par la protonation de la fonction amine ([1]), nous avons entrepris l'étude des α-ammonioaldéhydes où la réaction d'hydratation



(A) (B)

joue seule un rôle.

Nous avons examiné le comportement polarographique des cations suivants, dérivés de l'isobutanal, puisque les aminoaldéhydes à chaîne normale n'existent pas ([2]) :



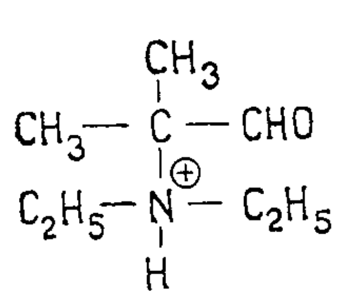
(I) (II) (III) (IV)

L'étude a été faite à partir des solutions d'iodures des cations ci-dessus, sous contrôle potentiostatique de l'électrode à goutte par rapport à l'électrode au calomel saturé. Les mesures ont été effectuées à 20,6 et 0,7°C dans des tampons de Britton-Robinson de force ionique constante et égale à 1, à quatre hauteurs différentes de la colonne de mercure (de telle sorte que $\sqrt{h_{\text{corrigé}}} = 6, 8, 10, 12$); de la gélatine a été introduite dans les solutions en concentration de 0,015 % de manière à éliminer les maximums observés.

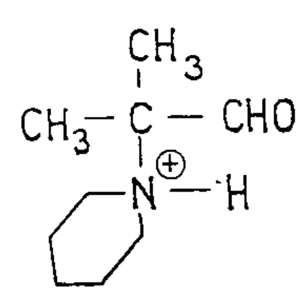
On constate l'existence d'une seule vague, sauf en milieu basique où une deuxième vague apparaît qui correspond à la réduction de l'isobutanal. La réduction paraît donc se faire par la rupture de la liaison C—N, comme

dans le cas des α-ammoniocétones ([3]). La variation de $i_l/C$ ($i_l$, courant-limite; C, concentration totale du sel en solution) en fonction du pH et de la hauteur de la colonne de mercure à 20,6 et 0,7°C est représentée sur la figure ci-dessous. Le courant faible en milieu acide et neutre croît en milieu basique et tend vers une limite en milieu très basique pour I et II et vers un maximum pour III et IV. Au niveau du palier, ou du maximum, le courant est de diffusion. Il l'est également à sa valeur minimale en milieu acide pour I, II, III à 20,6°C et I et II à 0,7°C. En milieu moyennement basique le courant prend un caractère cinétique de plus en plus marqué lorsqu'on passe de I à IV. A 20,6°C le courant n'est jamais purement cinétique (n'est jamais totalement indépendant de la hauteur de la colonne de mercure), quel que soit le pH; à 0,7°C il l'est pour II, III et IV aux environs de pH 10,5. En milieu très basique, dans le cas d'un maximum (III et IV), le courant redevient cinétique. On constate enfin que le potentiel de demi-vague croît de —1,0 à —1,3 V/E. C. S. environ, au long de l'échelle de pH.

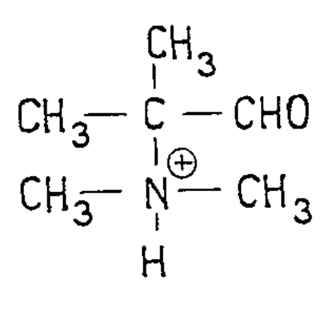
Nous avons, par ailleurs évalué le taux d'hydratation des cations considérés (sous forme de perchlorates) par spectrophotométrie dans l'ultraviolet. Les résultats de cette étude (K = A/B) figurent dans le tableau suivant; ils comprennent les valeurs déterminées, 0,7 et 21°C, pour I, II, III, IV, et aussi, à 21°C, pour les cations suivants :



(V)



(VI)



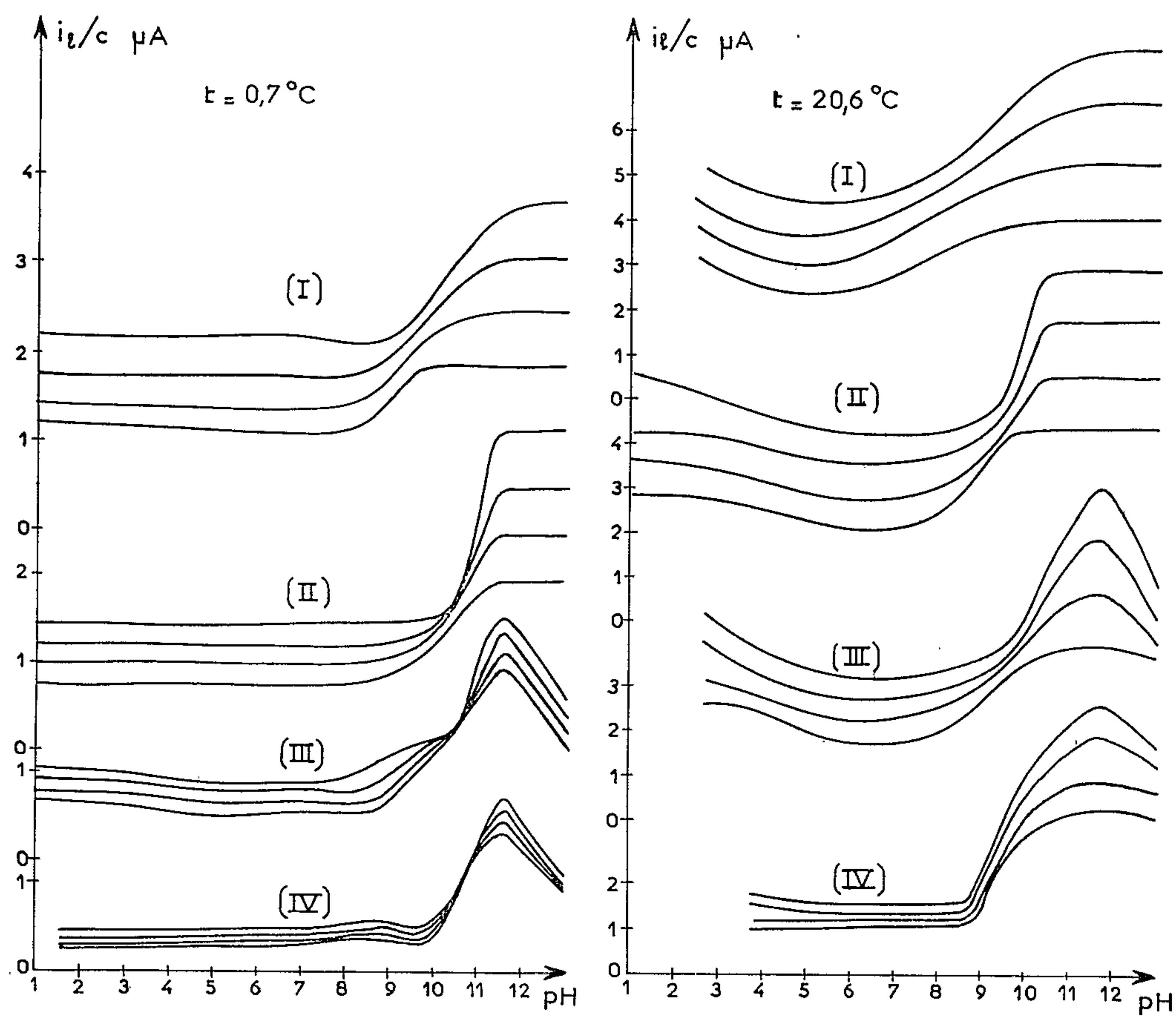
(VII)

| | | Cations. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
| K | 21°C | 1,34 | 0,86 | 0,63 | 0,24 | 0,22 | 0,104 | 0,01 |
| | 0,7°C | 1,32 | 0,67 | 1,20 | 0,53 | - | - | - |

Pour presque tous les cations étudiés l'hydratation est faible par rapport à celle qu'on pouvait attendre, compte tenu de l'effet inductif du groupement ammonium, et elle dépend fortement du volume de ce groupement. Ceci peut s'interpréter en considérant qu'un encombrement stérique existe tant dans l'hydrate que dans l'aldéhyde et qu'il est plus grand dans le premier cas que dans le second, ainsi qu'on le vérifie en examinant les modèles moléculaires des substances envisagées. Le classement qu'on peut ainsi faire, à partir des valeurs de K, entre les divers cations étudiés (et qui se traduit par leur numérotage de I à VII) correspond également aux conclusions qu'on peut tirer de l'examen des modèles moléculaires.

Le comportement polarographique s'interprète à partir de l'hypothèse d'un transfert électronique précédé d'une réaction chimique du premier

ordre : la dissociation de l'hydrate d'aldéhyde. Cette réaction est catalysée par les acides et les bases, davantage par les bases que par les acides puisque la présence en $\alpha$ du carbonyle d'un groupement fortement attracteur d'électron détermine un accroissement de la charge positive du carbone du carbonyle et une diminution de la charge négative de l'oxygène. La réaction est lente (par rapport à la diffusion) en milieu acide ou neutre, pour I, II, III à 20,6°C et I et II à 0,7°C et détermine un courant-limite




purement diffusionnaire. Pour IV à 20,6°C et III et IV à 0,7°C la réaction est un peu plus rapide et le courant prend un caractère légèrement cinétique. La catalyse basique se fait sentir vers pH-9-10 et confère au courant un caractère cinétique. En milieu très basique la réaction devient très rapide et le courant est, de nouveau, diffusionnaire. On constate ainsi que la constante d'hydratation qu'on peut déterminer, à partir du courant correspond au palier et du courant minimal, dans le cas où ce dernier est diffusionnaire, coïncide avec la constante déterminée par voie spectrophotométrique. Si l'on détermine, théoriquement, les différentes zones correspondant à des courants diffusionnaires, cinétiques et cinétiques purs (en admettant une erreur de 10 % sur le courant) de manière analogue à ce qui a été fait dans le cas de la chronoampérométrie à variation linéaire

de potentiel ([4]), on constate qu'un courant ne peut être cinétique pur que si $K < 0,175$. Cette prévision est bien suivie à 20,6°C mais non à 0,7°C où un courant cinétique pur existe pour $K = 0,67$. Ce fait semble pouvoir s'expliquer en admettant que la réaction d'hydratation n'a pas lieu seulement en solution mais aussi au niveau des molécules adsorbées à l'interface mercure-solution ([5]). On sait, en effet, que les sels d'ammonium quaternaires s'adsorbent fortement et que l'adsorption a tendance à croître quand la température diminue.

La variation $E_{1/2}$ avec le pH résulte également de la catalyse basique, puisque le pH n'agit pas directement, dans le domaine considéré, sur la réduction de l'ammonioaldéhyde lui-même ainsi que cela a été montré dans le cas voisin des α-ammoniocétones ([6]).

La décroissance du courant en milieu très basique dans le cas de III et IV semble devoir être attribuée à la dissociation acide de l'hydrate, la recombinaison étant lente du fait de la faible concentration en ions hydrogène. Cet effet doit se faire d'autant plus sentir que l'hydratation est plus forte et il est, par ailleurs, possible que des effets stériques interviennent également pour déterminer, avec l'effet inductif du groupe ammonium, l'acidité de ces hydrates.

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) A. Kirrmann et J. M. Saveant, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1192.
([2]) A. Kirrmann, R. Freyman et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 1238.
([3]) P. Zuman et V. Horak, *Coll. Czech. chem. Comm.*, 26, 1961, p. 173.
([4]) J. M. Saveant et E. Vianello, *Electrochim. Acta*, 8, 1963, p. 905.
([5]) S. G. Mairanovskii, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 166.
([6]) J. M. Saveant, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 448.

*(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination par analyse thermique différentielle du point de transition de la poly-2-vinylpyridine.* Note (*) de Mme **Claudine Noël**, présentée par M. Georges Champetier.

La température de transition vitreuse de la poly-2-vinylpyridine croît rapidement dans la région des faibles masses moléculaires et se stabilise à 104° pour des masses moléculaires supérieures à 150 000.

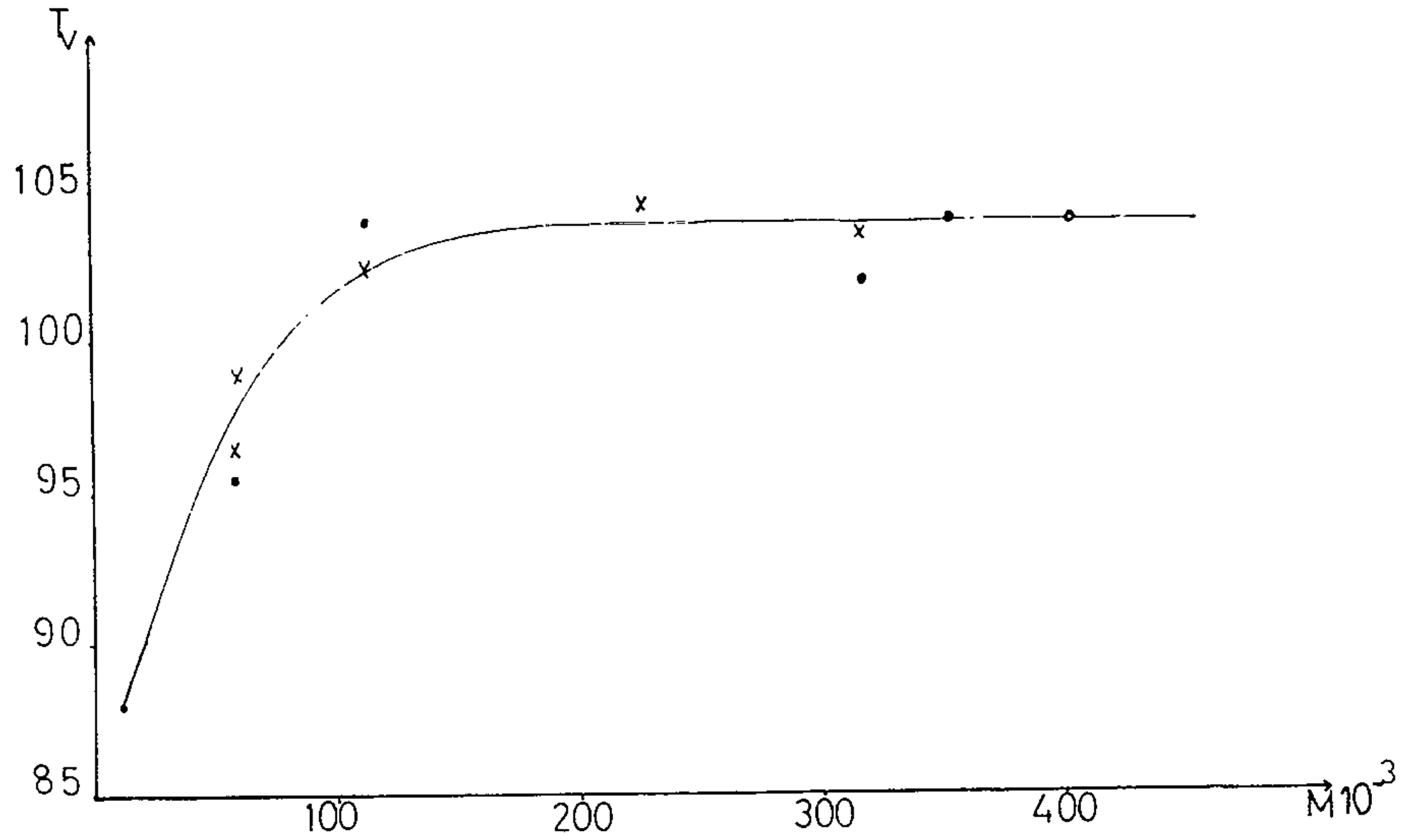
L'analyse thermique différentielle n'a été que récemment appliquée à l'étude des polymères. Les changements du premier ordre tels que : décomposition, isomérisation ou fusion [(1) à (4)] sont faciles à déterminer mais il n'en est pas de même des températures de transition vitreuse $T_v$ [(5) à (7)] car, ces derniers phénomènes sont athermiques et les thermogrammes ne présentent aucun pic caractéristique; seule la variation de la chaleur spécifique et de la conductibilité thermique entraîne un léger décrochement de la ligne de base. L'effet enregistré est faible et nécessite non seulement un appareil de grande sensibilité mais encore une stabilité parfaite de la ligne de base.

La présente Note a pour but l'étude de l'évolution du point de transition vitreuse de la poly-2-vinylpyridine en fonction de la masse moléculaire.

*Appareil et procédé.* — Nous avons réalisé un appareil dérivant de celui de Coste (8) qui nous a semblé le mieux adapté à des recherches sur les composés macromoléculaires. Nous avons tout d'abord utilisé du polystyrène pour étudier les différents facteurs susceptibles d'intervenir au cours d'une mesure d'analyse thermique différentielle : le rapport poids de polymère/poids de référence, la distance $d$ des couples au fond de la cellule et la vitesse de chauffage.

La déviation au moment de la transition est maximale pour un rapport R = 0,8 et pour une distance $d$ sensiblement égale au diamètre de la cellule. $T_v$ est très reproductible pour des valeurs de $d$ comprises entre le rayon et le diamètre de la cellule. L'amplitude du décrochement varie de façon linéaire en fonction de la vitesse de chauffage. Il semble qu'il y aurait intérêt à utiliser une grande vitesse de chauffage mais celle-ci est limitée par le gradient thermique mesuré de la paroi au centre de la cellule qui doit être inférieur à 2°C. La température de transition vitreuse croît logarithmiquement avec la vitesse de chauffage. Les essais sur la poly-2-vinylpyridine ont été effectués dans les conditions suivantes : cellules de diamètre intérieur 14 mm, vitesse de chauffage 1,3°C/mn, $d$ = 14 mm et R = 2g de polymère/3 g de sable calciné. Afin d'éviter toute oxydation même très légère de la poly-2-vinylpyridine cette substance n'a pas été préfondue, mais tassée au moyen d'une tige de verre de diamètre légèrement inférieur à celui de la cellule.

*Préparation de la poly-2-vinylpyridine.* — La 2-vinylpyridine est distillée sous atmosphère d'azote afin d'éliminer l'inhibiteur (hydroquinone) qu'elle contient. L'initiateur : l'azobis-isobutyronitrile est purifié par recristallisation dans l'alcool, puis séché sous vide. Il est introduit en solution dans le tétrahydrofuranne dans l'ampoule d'un dilatomètre à tige. Le tétrahydrofuranne est éliminé sous vide. Le monomère est introduit par distillation dans le dilatomètre qui, une fois scellé sous vide est placé dans un thermostat à 60°C. La polymérisation s'accompagnant d'une contraction du mélange réactionnel, la variation du niveau du ménisque dans le capillaire est suivie au cathétomètre ce qui permet de stopper la polymérisation à un taux de conversion fixé à l'avance. Le mélange polymère-monomère en excès est recueilli dans le chloroforme puis précipité dans l'éther de pétrole. Le polymère obtenu est séché sous vide à 60° pendant 48 h. Les masses moléculaires sont déterminées par viscosimétrie à 25° à l'aide de la relation $[\eta] = 1{,}75 . 10^{-4} . M^{0{,}69}$ en utilisant des solutions de poly-2-vinylpyridine dans le méthanol sec. Nous avons préparé des polymères dont les masses moléculaires s'échelonnent de 11 000 à 400 000.




La poly-2-vinylpyridine étant très hygroscopique, elle a été déshydratée par l'une des deux méthodes suivantes :

— Distillation azéotropique d'une solution benzénique, reprécipitation à l'aide d'éther de pétrole sec, séchage à 60° sous $5 . 10^{-2}$ mm de mercure pendant 48 h suivi de 1 h à 110°.

— Lyophilisation d'une solution benzénique puis séchage à 60° sous $5 . 10^{-2}$ mm de mercure pendant 48 h l'échantillon étant placé ensuite pendant une semaine sous vide dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique.

Cette dernière méthode évite toute décomposition possible du produit par chauffage prolongé à 110°. Nous avons vérifié par thermogravimétrie que la perte de poids attribuée en partie à un départ d'eau est inférieure à 0,6 % (sous $5.10^{-3}$ mm de mercure, dans l'intervalle 20-130°). L'importance du séchage est considérable puisque le point de transition s'élève de 95 à 104° après dessiccation.

Les résultats obtenus ont été reportés sur la figure 1, on constate que le point de transition vitreuse de la poly-2-vinylpyridine atteint sa valeur limite de 104° pour une masse moléculaire de 150 000 et se maintient sensiblement constant à cette valeur pour des masses moléculaires dépassant 400 000.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) H. MORITA et H. M. RICE, *Anal. Chem.*, 27, 1955, p. 336.

(2) C. B. MURPHY, J. A. PALM, C. D. DOYLE et E. M. CURTISS, *J. Polym. Sc.*, 28, 1958, p. 447 et 453.

(3) B. H. CLAMPITT, D. E. GERMAN et J. R. GALLI, *J. Polymer Sc.*, 27, 1958, p. 515.

(4) D. A. ANDERSON et E. S. FREEMAN, *J. Appl. Polymer Sc.*, 1, 1959, p. 192.

(5) J. J. KEAVNEY et E. C. EBERLIN, *J. Appl. Polymer Sc.*, 3, 1960, p. 47.

(6) N. D. SCOTT, *Polymer*, 1, 1960, p. 114.

(7) STEPHEN STRELLA, *J. Appl. Polymer Sc.*, 7, 1963, p. 569.

(8) J. COSTE, *Ind. Plastique Mod.*, Paris, 9, n° 4, 1957, p. 37.

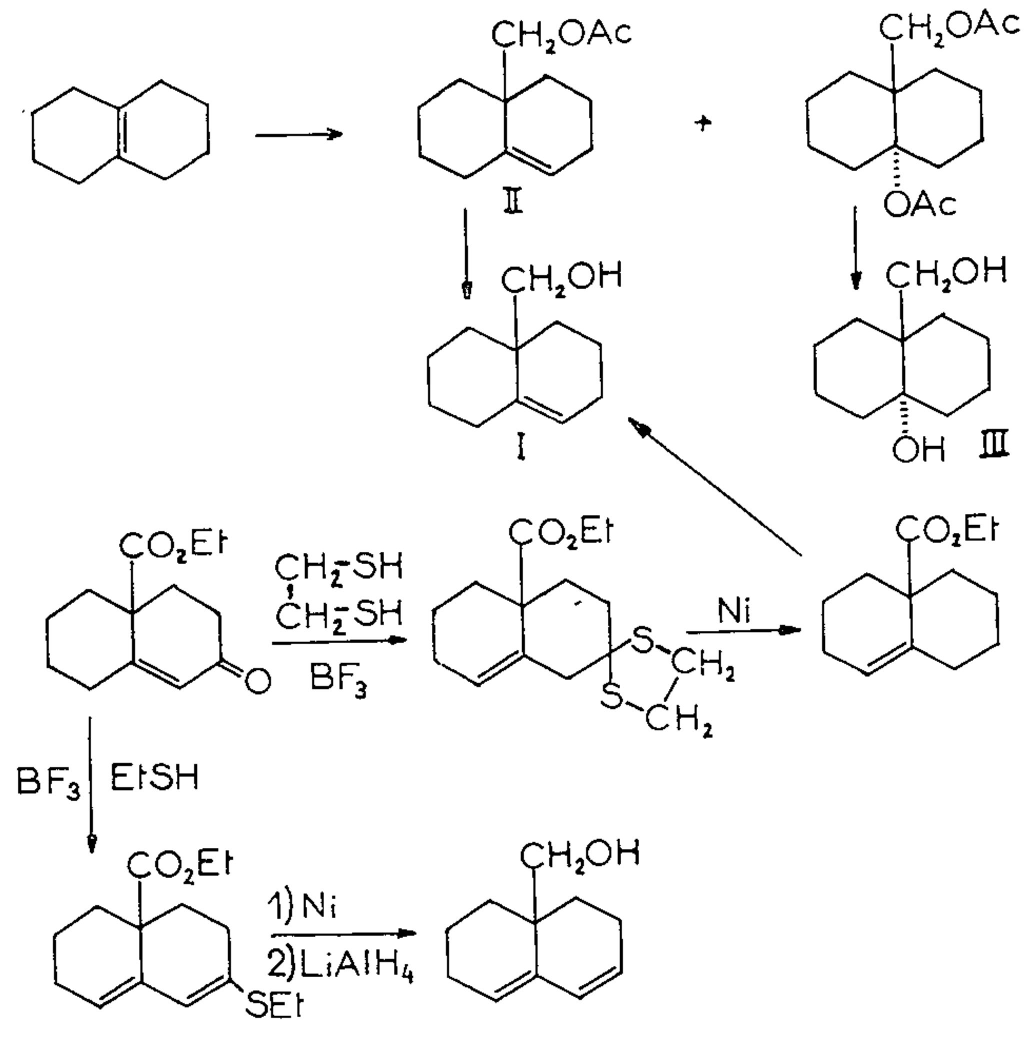
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
*École Supérieure de Physique et de Chimie industrielle*
*de la Ville de Paris,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation stérique de l'époxydation en série octalinique.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Correspondant de l'Académie, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Gérard Philippe.**

L'époxydation d'un alcool insaturé non allylique dont la fonction hydroxyle est convenablement orientée se produit d'une façon prépondérante en *cis* par rapport à la fonction alcool. Les mesures effectuées lors de la fixation du peracide sur l'alcool et son acétate ont permis de dégager un rapport d'accélération de 2 environ. Un état de transition, dans lequel une liaison hydrogène entre l'alcool libre et le peracide situe ces deux éléments du même côté de la double liaison, semble responsable de la stéréochimie *cis* observée [(1), (2), (3)].

Les résultats concernant l'époxydation de la méthylol-10 $\Delta_1$-9-octaline et de la diméthyl-1.1 hydroxy-7 octaline sont rapportés.

Nous avons obtenu la méthylol 10 $\Delta_1$-9-octaline (I) déjà décrite dans la littérature, par une voie directe, la réaction de Prins sur l'octaline-9.10. Par action du trioxyméthylène en milieu acétique, l'octaline-9.10 donne 30 % de monoacétate éthylénique (II) et 15 % de diacétate *trans*. (II) est réduit par $LiAlH_4$ en (I), F 70° identique au produit déjà préparé.

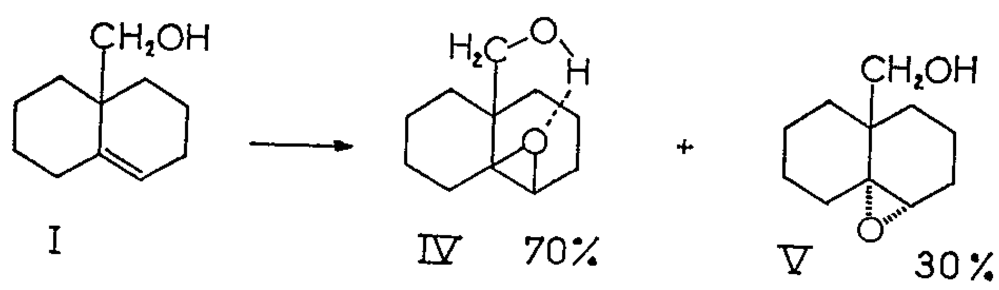



En ce qui concerne cette technique de référence [(4), (5)], nous devons noter que la protection du groupe carbonylé par l'intermédiaire d'un thiocétal doit s'effectuer au moyen de l'éthane dithiol indiqué par les auteurs et non par l'éthane thiol; dans ce dernier cas, seul l'emploi d'un très fort excès d'éthane thiol permet d'éviter la formation prépondérante de l'énol thio-éther conjugué, finalement désulfurisé en diène conjugué hétéroannulaire. $\lambda_{max}$ 228, 238 et 245 m$\mu$; $\varepsilon_{238}$ 10 500.

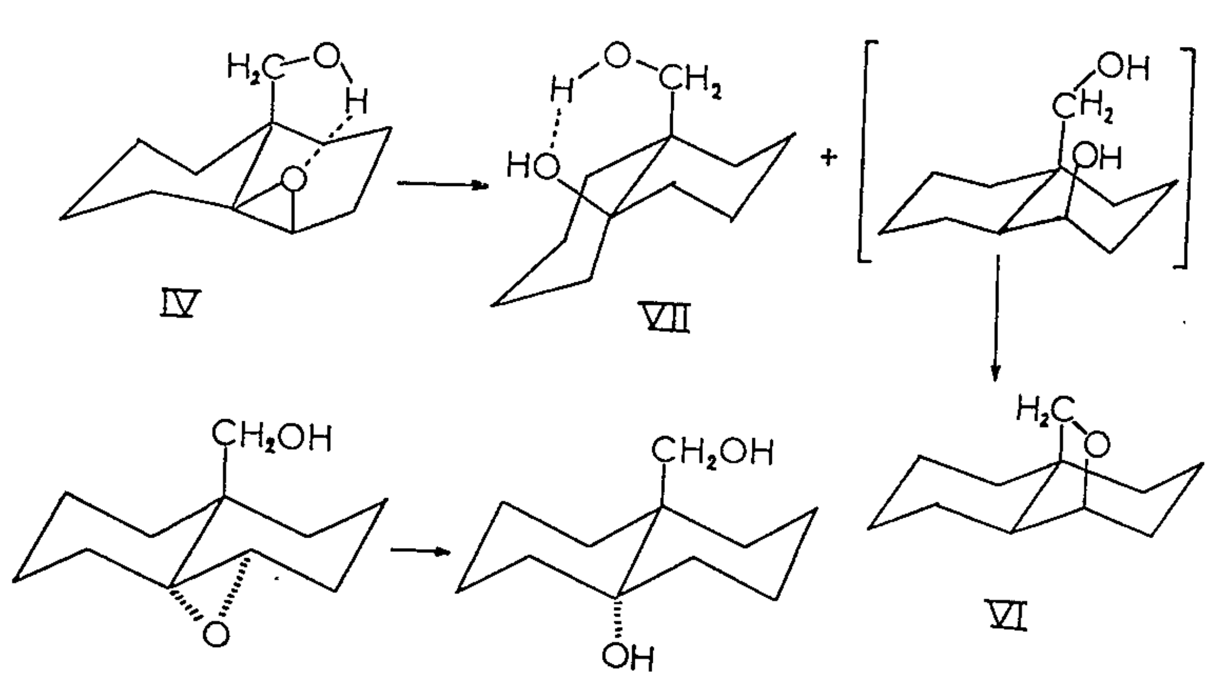
Des mesures de vitesse d'époxydation effectuées à 20° en utilisant l'acide monoperphtalique en solution éthérée, montrent une accélération dans la vitesse d'époxydation de l'alcool comparée à celle de son acétate. Vit. alcool/Vit. acétate = 2.

Préparativement l'époxydation de l'alcool par l'acide perphtalique donne un mélange d'oxydes (IV) et (V) dont le spectre infrarouge indique une association à 3 565 $cm^{-1}$ correspondant à une structure β de l'époxyde en *cis* par rapport à la fonction alcool; cet époxyde (IV) se forme avec un rendement de 70 % à côté d'un autre époxyde non lié (V), correspondant à une addition de l'oxygène du côté α.

Dans les mêmes conditions, l'époxydation de l'acétate donne des résultats opposés en ce qui concerne les proportions d'époxyde β et α. On isole après saponification 40 % d'époxyde β (IV) et 60 % d'époxyde α (V).



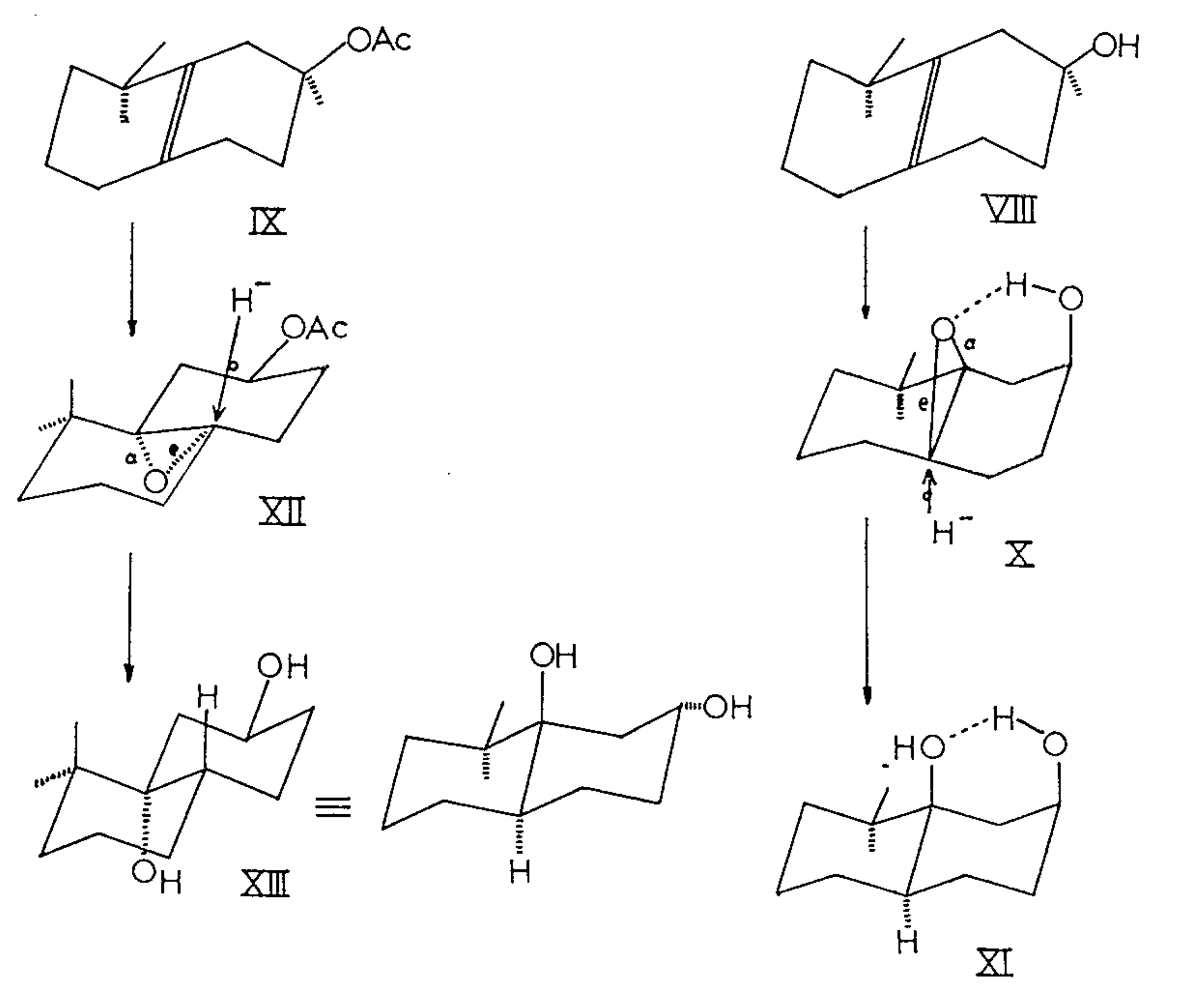

La réduction par $LiAlH_4$ de l'époxyde β (IV) donne un mélange de diols à hydroxyle lié. L'un d'eux se déshydrate spontanément et l'on isole en tête de chromatographie un dérivé tétrahydrofurannique (VI). L'autre diol (VII) F 86°, constitue le reste du produit de réduction. Son spectre infrarouge indique un OH primaire à 3 632 $cm^{-1}$, un OH tertiaire à 3 610 $cm^{-1}$ et une bande OH lié à 3 520 $cm^{-1}$.




La réduction de l'époxyde α conduit uniquement au diol *trans* diaxial (III) F 124° identique à celui obtenu dans la réaction de Prins sur l'octaline-9.10.

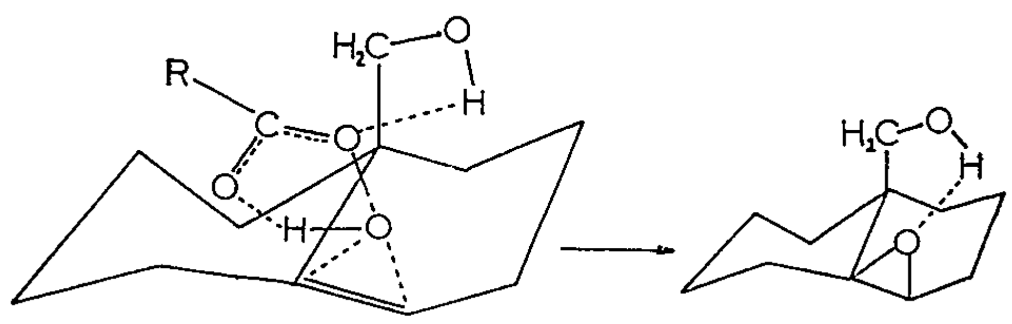
La conformation de la diméthyl-1.1 hydroxy-7 octaline-9.10 (VIII) correspond à une structure demi-bateau que l'époxydation transformera en système *cis* décalinique. L'époxydation de l'alcool libre se produit d'une

façon largement préférentielle du côté de l'alcool, alors que pour l'acétate (IX) la stéréochimie est inversée. Des mesures de vitesse d'époxydation effectuées comme précédemment montrent une accélération dans la vitesse d'époxydation de l'alcool comparée à celle de l'acétate. Vit. alcool/Vit. acétate = 2.



Le produit résultant de l'époxydation de (VIII) présente, dans son spectre infrarouge, une bande OH libre à 3 620 $cm^{-1}$ caractéristique de OH secondaire et une bande d'association intramoléculaire à 3 500 $cm^{-1}$ entre l'hydroxyle et l'époxyde ([6]). Ce résultat montre l'existence d'un époxyde alcool lié correspondant à la structure $\beta\beta$ (X), stabilisée par liaison hydrogène. La réduction de l'époxyde brut au moyen de $LiAlH_4$, fournit deux diols séparés par chromatographie sur alumine $A_3$. L'un des diols (F 124°) est élué par le mélange éther de pétrole-benzène (70/30). Il constitue 75 % de l'ensemble et correspond à la structure (XI). Il montre une bande OH libre à 3 619 $cm^{-1}$ et une bande OH lié intramoléculairement à 3 529 $cm^{-1}$. D'après la formule de Kuhn ([7]), la distance 1,52 Å correspond à un diol diaxial 1-3 stabilisé par liaison hydrogène. La position diaxiale des hydroxyles explique la rapidité d'élution dans la chromatographie. Un autre diol F 118° se formant avec un taux de 25 % est isolé en fin de chromatographie et correspond à la structure (XIII). Il montre une bande OH libre à 3 621 $cm^{-1}$ correspondant à un hydroxyle secondaire libre et un épaulement à 3 610 $cm^{-1}$ dû à un OH tertiaire. (XIII) plus difficilement élué comporte un OH équatorial; il est *trans* et correspond à l'attaque non préférentielle du peracide sur la face opposée à la fonction alcool (époxyde alcool $\alpha\beta$).

De la même façon, l'acétate (IX) est époxydé par l'acide perphtalique. L'époxyacétate brut est saponifié par la quantité stœchiométrique de soude en époxy-alcool pour lequel le spectre infrarouge pris en solution diluée montre une bande d'association intramoléculaire de très faible intensité à 3 500 $cm^{-1}$. La réduction par $LiAlH_4$ donne un mélange constitué par 30 % de diol (XI) et 70 % de diol (XIII).



*En conclusion*, on observe un effet orienteur de l'hydroxyle lors de l'époxydation d'un alcool non allylique. Cet effet est comparable à celui trouvé par Henbest ([8]) pour l'époxydation d'un alcool allylique et peut être attribué à un complexe de transition formé entre l'alcool, le peracide et la double liaison et qui situe du même côté dans le produit terminal l'alcool et l'époxyde, donnant une configuration *cis*.

(*) Séance du 23 mars 1964.


(1) MOUSSERON-CANET et PHILIPPE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1708.
(2) PHILIPPE, *Thèse Doct. Ing.*, Montpellier, 1962.
(3) MOUSSERON-CANET, MOUSSERON, PHILIPPE et GUILLEUX, *Congrès I. U. P. A. C.*, Londres, 1963.
(4) MELVIN, NEWMAN et WALBORHY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4296.
(5) ROWE, MELERA, ARIGONI, JEGER et RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1.
(6) BRIMACOMBE, FOSTER et STACEY, *Chem. et Ind.*, 1958, p. 1228.
(7) KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4323.
(8) HENBEST et WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1958.


(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la pyrolyse des oxalates de calcium hydratés.* Note (*) de MM. **Raymond Hocart**, **Norbert Gérard** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, transmise par M. Georges Champetier.

La dissociation thermique de l'oxalate de calcium trihydraté est schématisée par la réaction irréversible

$$CaC_2O_4 . 3H_2O \rightarrow CaC_2O_4 . H_2O + 2H_2O_g,$$

celle du monohydrate, par l'équilibre

$$CaC_2O_4 . H_2O \rightleftharpoons CaC_2O_4 + H_2O_g.$$

La réversibilité a lieu sans hystérèse. Le départ de l'eau, qui semble, dans ce dernier cas, faiblement liée, est précédé d'un changement de structure cristalline. La pyrolyse de $CaC_2O_4$, $H_2O$ permet donc l'observation des phases suivantes :

I. Oxalate monohydraté.

II. Oxalate intermédiaire; cette phase apparaissant immédiatement avant le pic de déshydratation et se conservant pour l'oxalate anhydre jusqu'à la transition.

III. Seconde forme de l'oxalate anhydre.

Nous avons étudié la dissociation thermique des deux hydrates suivants : $CaC_2O_4$, $3H_2O$, préparé en faisant diffuser lentement des ions $Ca^{++}$ dans une solution aqueuse d'acide oxalique selon la méthode préconisée par Klasens et coll. (1) et $CaC_2O_4$, $H_2O$ obtenu par précipitation.

Appareillage. — Les méthodes expérimentales utilisées sont d'une part l'analyse thermogravimétrique réalisée à l'aide d'une thermobalance à hélice de quartz et à enregistrement graphique système Barret (2), d'autre part l'étude diffractométrique et l'analyse thermique différentielle appliquées à un même échantillon placé dans un four adapté au goniomètre de Berthold [(3), (4)].

Pour réaliser ce dernier montage nous avons séparé le porte-échantillon du four en deux parties dans le sens horizontal. Le couple de mesure Pt-PtRh débouche entre les deux demi-cuvettes occupées, l'une, par l'oxalate, l'autre par de la poudre d'alumine. Deux couples BTE-CTE viennent se loger au milieu de chacune d'elles; montés en opposition ils constituent le système différentiel.

Cette méthode permet d'enregistrer simultanément la température, les pics ATD et le diffractogramme. Ce dernier est obtenu en balayant un domaine angulaire de 1 à 2°θ par le compteur Geiger qui effectue un mouvement de va-et-vient. La synchronisation des enregistrements révèle sans équivoque l'ordre des phénomènes observés.

Résultats expérimentaux. — A. *Thermogravimétrie.* — La déshydratation de $CaC_2O_4$, $3H_2O$ commence vers 50°C sous la pression atmosphérique. Ce sel se transforme en monohydrate sans qu'il ait été remarqué de phase intermédiaire. La réaction est irréversible même sous pression élevée de vapeur d'eau ($p_{H_2O} = 130$ mm de mercure).

Au contraire la dissociation thermique de $CaC_2O_4, H_2O$ est représentée par l'équilibre suivant :

$$CaC_2O_4, H_2O \rightleftharpoons CaC_2O_4 + H_2O_g.$$

La réversibilité a lieu sans hystérèse lorsque la descente de température est produite immédiatement après la déshydratation. Le phénomène étudié sous diverses pressions de vapeur d'eau allant de 2 à 130 mm de mercure répond à l'équation

$$\log p = 9,2 - \frac{3333}{T}$$

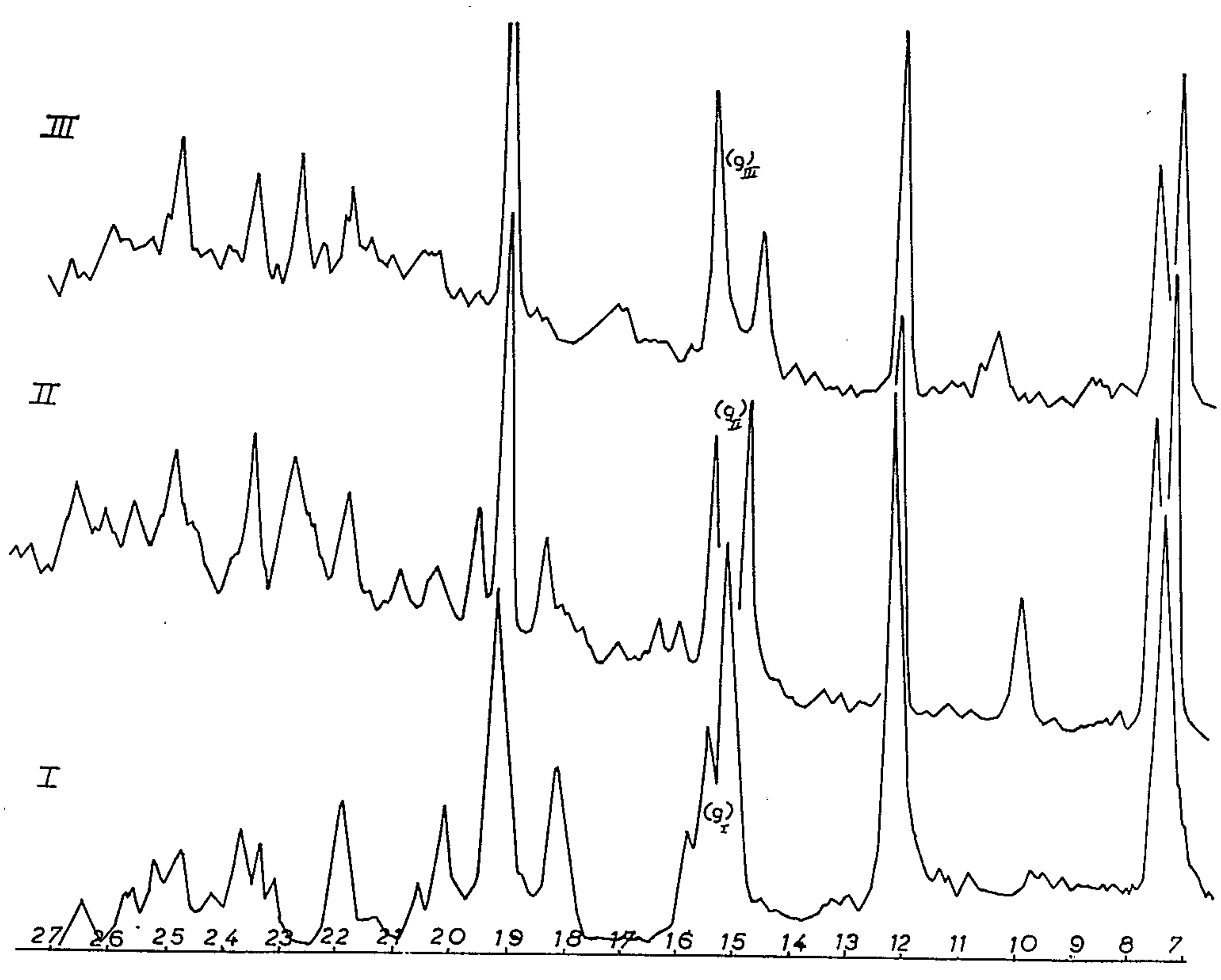



Fig. 1. — Diffractogrammes des trois phases observées.
I. $CaC_2O_4, H_2O$.
II. Phase intermédiaire apparaissant immédiatement avant le pic de déshydratation et se conservant pour l'oxalate anhydre jusqu'à la transition.
III. Seconde forme de l'oxalate anhydre.

qui conduit aux grandeurs thermodynamiques suivantes :

$$\Delta H = 15,7 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S = 28,9 \text{ cal.}^{\circ}\text{C}^{-1}\text{.mole}^{-1}.$$

B. *Analyse thermique différentielle et diffraction X.* — L'oxalate de calcium trihydraté cristallise dans le système tétragonal, les paramètres trouvés ($a = 12,37$ Å et $c = 7,38$ Å) concordent avec ceux donnés par Klasens [1]. Le montage ATD à l'intérieur même de la cellule chauffante

montre que la déshydratation et le changement de structure ont lieu simultanément. Le monohydrate obtenu, dont le diffractogramme I est représenté sur la figure 1 cristallise dans le système monoclinique.

Ce monohydrate, soumis à divers paliers de température soit sous vide, soit sous pression contrôlée de vapeur d'eau ou de gaz inerte montre deux changements structuraux successifs. Les diffractogrammes obtenus II et III sont représentés également sur la figure 1.

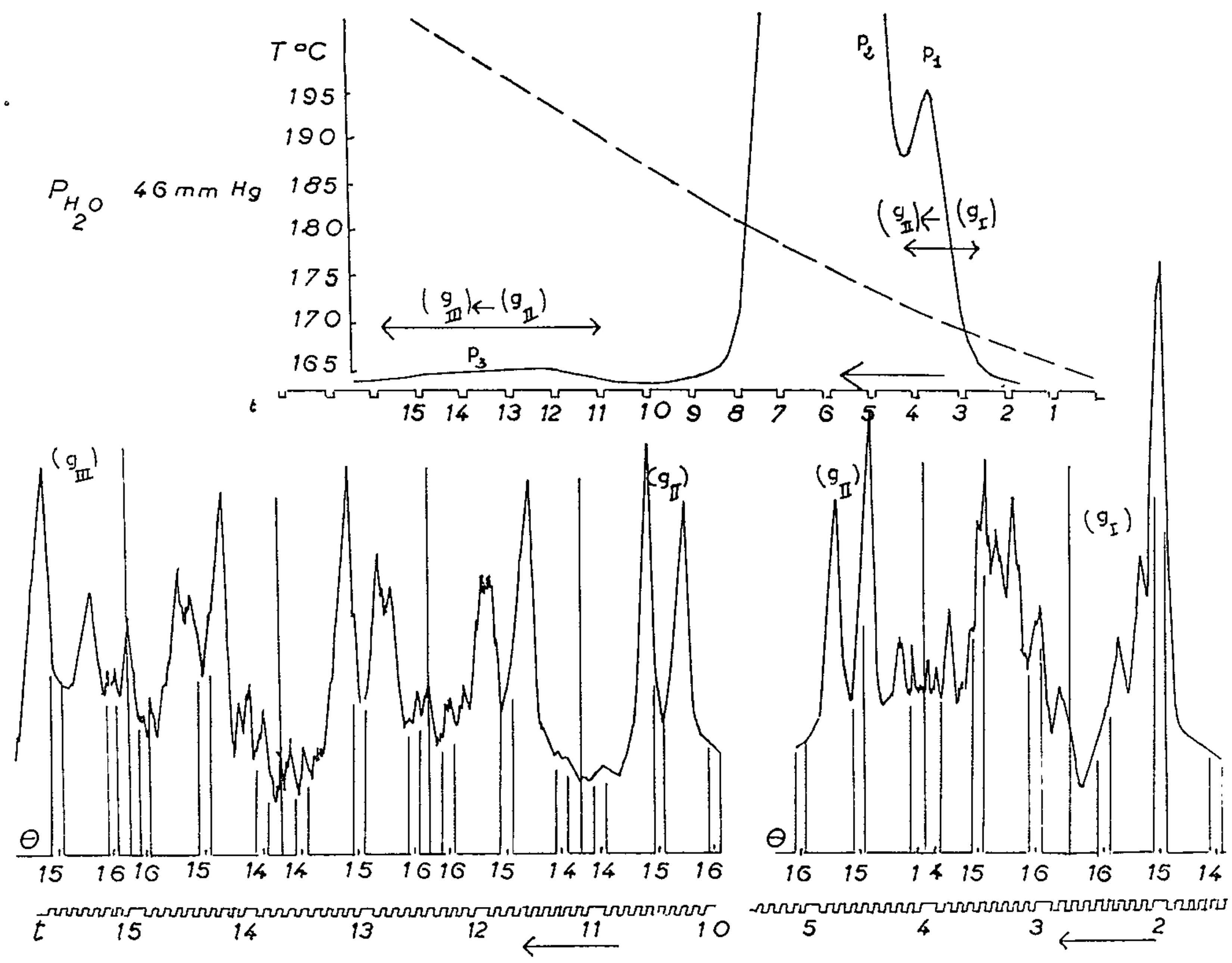


Fig. 2. — Cette figure représente, d'une part, l'enregistrement des pics d'analyse thermique différentielle obtenus en montée linéaire de température sous $p_{H_2O} = 46$ mm de mercure et, d'autre part, les transformations des groupes de raies $g_I \rightarrow g_{II}$ et $g_{II} \rightarrow g_{III}$ observées en imprimant au compteur Geiger un mouvement de va-et-vient entre 14 et 16° θ. Ces groupes de raies $g_I$, $g_{II}$ et $g_{III}$ sont notés sur les diffractogrammes de la figure 1.

Les enregistrements ATD et RX sont synchronisés et les tops *t* notés au bas de chacun d'eux.

Sur cette figure sont notés les groupes de raies $g_I$, $g_{II}$ et $g_{III}$ appartenant respectivement aux phases I, II et III et dont l'évolution a été suivie, au cours de la pyrolyse de l'oxalate anhydre en imprimant au compteur un mouvement de va-et-vient entre 14 et 16° θ.

La méthode couplée ATD-RX permet de situer ces transitions par rapport à la déshydratation. La figure 2 représente les enregistrements synchronisés ATD et RX effectués pour $p_{H_2O} = 46$ mm de mercure.

En montée linéaire de température il apparaît simultanément un premier pic endothermique $p_I$ et une transition brusque décelée par le passage du groupe $g_I$ de raies au groupe $g_{II}$ lorsque l'angle de balayage est compris entre 14 et 16°. Ce premier changement de structure est suivi, à environ 5°C près, du pic de déshydratation $p_2$; enfin une seconde transition suivie par le passage du groupe $g_{II}$ de raies au groupe $g_{III}$ a lieu en phase anhydre. La figure 2 montre que cette seconde transition est accompagnée d'un léger effet thermique $p_3$; notons toutefois que les nombreuses expériences conduites pour 10 mm de mercure $< p_{H_2O} <$ 100 mm de mercure ont rarement permis l'observation de ce dernier pic $p_3$. Par contre ces expériences ont confirmé tous les autres faits relatés ci-dessus.

La déshydratation de $CaC_2O_4$, $H_2O$ semble donc précédée d'une transition structurale dont la température est fonction de la valeur de $p_{H_2O}$. Le départ de l'eau entraîne des variations nettement mesurables mais petites dans la suite des espacements réticulaires. Il se fait donc sans destruction du réseau du monohydrate.

Notons enfin que lorsque l'échantillon est placé sous vide dynamique ($10^{-3}$ mm de mercure) on observe en montée linéaire de température une inversion des phénomènes : la déshydratation qui a lieu à la température ambiante se situe avant les deux changements de structure.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) N. A. Klasens, W. G. Perdok et Terpstra, *Z. Krist.*, A 96, 1937, p. 227.
(2) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 58, 1958, p. 376.
(3) N. Gérard et G. Watelle-Marion, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, novembre 1963, p. 2631.
(4) P. Barret et N. Gérard, Brevet d'invention français n° 1.352.990.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Sorbonne et Laboratoire de Chimie M. P. C. de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline de l'auricyanure de potassium hydraté.* Note (*) de M<sup></sup>lle **Colette Weyl**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans les complexes $[M(CN)_4]^{2-}$, où M = Ni, Pd, Pt, les atomes de carbone sont disposés aux sommets d'un carré centré sur l'atome M et les liaisons —C≡N sont dans le prolongement des liaisons M—C. Pour $[Au(CN)_4]^-$ les groupes M—C≡N ne sont plus linéaires : la liaison —C≡N fait un angle avec la direction C—Au—C. De plus, les ions sont répartis dans deux familles de plans parallèles entre eux et inclinés sur les directions correspondant aux translations de la maille élémentaire.

Dans les platine II, palladium II, nickel II cyanures connus [1], les ions plans $[M(CN)_4]^{2-}$ sont empilés en plans parallèles entre eux et perpendiculaires à l'une des directions correspondant aux translations de la maille élémentaire. Pour $K[Au(CN)_4]$, $H_2O$, l'interprétation donnée à la projection de la densité électronique montre une structure différente.

L'auricyanure de potassium a été obtenu par action du chlorure d'or sur le cyanure de potassium [[2], [3]]. Il se présente sous forme de lamelles incolores, efflorescentes à l'air.

L'étude de ses propriétés optiques [6] nous a montré que c'est un cristal biaxe positif contrairement aux cyanures précédemment cités [1]. Les indices de réfraction ont pour valeur (5 893 Å) :

$$n_x \simeq n_z = 1,469, \quad \text{avec} \quad n_x - n_z \simeq 0,004, \quad n_y = 1,608.$$

L'angle des axes optiques est de 57°. Il appartient au système orthorhombique. Des clichés de « cristal tournant » ont permis de déterminer ses paramètres

$$a = 6,74 \pm 0,01 \text{ Å}; \quad b = 7,18 \pm 0,01 \text{ Å}; \quad c = 17,48 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

La densité mesurée est de 2,77 g/cm³ (densité calculée : 2,81 g/cm³). Le nombre de molécules dans la maille élémentaire est de 4.

Les échantillons employés, montés sous capillaires de verre de Lindemann, étaient de dimensions connues : $0,53 \times 0,26 \times 0,16$ mm³ pour la direction [100].

Les enregistrements photographiques ont été faits sur Weissenberg avec la radiation $CuK_\alpha = 1,5418$ Å.

Les réflexions $(h00)$ existant seulement quand $h = 2n$,

Les réflexions $(0k0)$ existant seulement quand $k = 2n$,

Les réflexions $(00l)$ existant seulement quand $l = 2n$,

conduisent au groupe d'espace $P2_12_12_1$.

Les intensités mesurées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité ont été corrigées par les facteurs de Lorentz-polarisation. Des corrections d'absorption ont été faites à l'aide d'un programme [4], valable en incidence normale, pour un cristal polyédrique [5]. Le coeffi-

cient d'absorption linéaire calculé de l'auricyanure est de 382,5 $cm^{-1}$ pour la radiation $CuK_\alpha$.

L'étude de la fonction de Patterson sur la projection (100) a permis de localiser l'atome d'or [6]. Une densité électronique, calculée avec les signes dus à l'atome lourd, a mis en évidence les atomes de potassium et d'oxygène.

Les calculs des densités ont été faits sur ordinateur à l'aide du programme PS 7 rédigé en Fortran-Fap [7].

A ce stade, les groupements [CN] qui entourent l'atome d'or n'apparaissaient pas sur les courbes de densité, cette dernière étant trop perturbée par les effets de fin de série autour de l'or (phénomène de Gibbs). Une fonction d'amortissement, atténuant ces effets, a été introduite [8]. Le carbone et l'azote sont alors apparus en projection (*fig.* 1).

Les positions des atomes Au, K, O, N et C, en projection, ont été déterminées par interpolation parabolique réalisée dans le programme PS 7 [7] (tableau I).

TABLEAU I.

| Atome | y | z |
|---|---|---|
| Au | 0,8217 | 0,2394 |
| K | 0,7856 | 0,4828 |
| O | 0,595 | 0,476 |
| $N_1$ | 0,652 | 0,095 |
| $C_1$ | 0,714 | 0,138 |
| $N_2$ | 0,943 | 0,144 |
| $C_2$ | 0,895 | 0,184 |
| $N_3$ | 0,958 | 0,388 |
| $C_3$ | 0,908 | 0,344 |
| $N_4$ | 0,693 | 0,331 |
| $C_4$ | 0,728 | 0,291 |

Le facteur

$$R' = \frac{\sum (|F_{obs}| - |F_{calc}|)}{\sum |F_{obs}|}$$

est égal à 0,11 pour l'ensemble des facteurs de structure $0kl$ calculés.

Les distances, en projection, $Au - C_1 = 1,92_7$ Å et $Au - C_3 = 1,93_6$ Å sont comparables à celles, en vraie grandeur, de

Pd — C = 1,99 Å [1],
Pt — C = 1,93 Å [9],
Ni — C = 1,86 Å [10].

Les distances, en projection, $N_1C_1$ et $N_3C_3$ respectivement égales à 0,89 et 0,84 Å sont faibles vis-à-vis de la distance, bien connue, de la liaison —C≡N = 1,16 Å pour de tels complexes.

De plus, en projection, les liaisons $N_1C_1$ et $N_3C_3$ d'une part, $N_2C_2$ et $N_4C_4$ d'autre part, ne sont pas alignées par rapport à l'or.

L'ensemble de ces faits indique une inclinaison voisine de 40° de la liaison —C≡N par rapport à la direction C—Au—C.

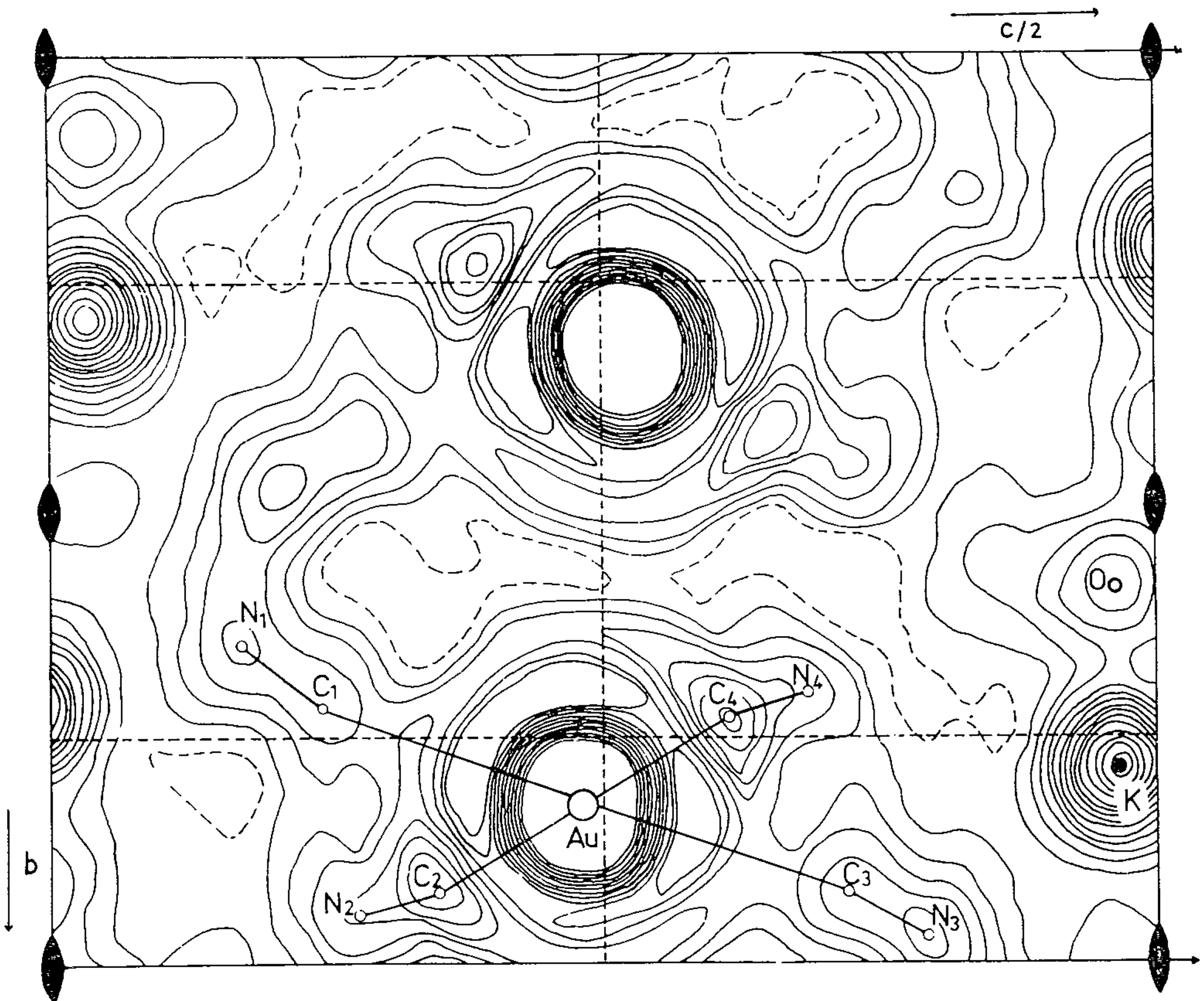



FIGURE 1

Les ions $[Au(CN)_4]^-$ se répartissent dans deux familles de plans parallèles entre eux, inclinés sur les directions correspondant aux translations de la maille élémentaire.

Une étude complète de la structure est en cours afin de préciser les positions des groupements [CN] de l'ion $[Au(CN)_4]^-$.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) H. Brasseur, *Mém. Acad. Roy. Belgique* (Sciences), 16, 1937, p. 1; 19, 1941, p. 397.
(2) Himly, *Ann. Chem.*, 42, 1878, p. 416.
(3) Rammelsberg, *Ann. Physik*, 42, 1887, p. 133.
(4) W. Hamilton, *ESAF Calculates abs. and secondary ext. corrections for arbitrarily shaped crystals*, 1960.
(5) W. R. Busing et H. A. Lévy, *Acta crystall.*, 10, 1957, p. 180.
(6) C. Weyl, *Diplôme d'Études supérieures*, 1958. Mme P. Herpin a conduit l'étude cristallographique de ce travail.
(7) M. Tournarie, Programme Fortran-Fap, SPSRM/019, 1963.
(8) M. Tournarie, *Bull. Soc Fr. Min. Crist.*, 81, 1958, p. 278.
(9) F. Monfort, *Bull. Soc. Sc. Liège*, 11, 1942, p. 567.
(10) H. Lambot, *Bull. Soc. Sc. Liège*, 12, 1943, p. 522.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale d'un « front de dolomitisation ».* Note (*) de MM. **Marc Javoy** et **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La proportion de magnésium dans la dolomie d'un échantillon du Dévonien (Roquebrun-Montagne Noire) varie extrêmement peu jusqu'à une très faible distance du front de dolomitisation, où elle tombe brusquement à une valeur pratiquement nulle sur une distance de l'ordre de 1 μ. Les échantillons de dolomie prélevés possèdent un paramètre d'ordre constant et inférieur à 1, qui décroît brusquement à faible distance du front (1 cm).

Pour préciser les modifications de composition et de structure qui peuvent intervenir au voisinage immédiat de la séparation entre la dolomie et le calcaire, nous avons utilisé deux techniques :

— la microsonde électronique de Castaing ([1]) qui permet d'explorer une surface à l'échelle du micron carré et de dresser des « cartes » de répartition des éléments de $300 \times 300\ \mu$;

— la diffraction des rayons X à l'aide de laquelle nous avons étudié la structure cristalline jusqu'à environ 10 cm du front.

Examen du front a la sonde électronique de Castaing. — Nous avons préparé un échantillon cylindrique de 6 mm de diamètre environ. En lumière polarisée, la calcite y apparaît sous forme de petits cristaux avec des macles assez nombreuses. Les cristaux de dolomie sont beaucoup plus volumineux.

Une exploration générale de l'échantillon a montré que le calcaire ne contenait pas de magnésium. La proportion de calcium dans la dolomie est sensiblement la moitié de celle présente dans le calcaire. La recherche du manganèse et du fer a donné un résultat négatif dans la masse de l'échantillon. Le fer a été mis en évidence en quelques points isolés qui présentent à l'examen optique l'aspect de l'oxyde ferrique.

Un balayage effectué sur un carré de 300 μ de côté montre que le passage de la dolomie au calcaire s'effectue sur une largeur de l'ordre de 1 μ (*fig.* 1). On peut comparer la carte ainsi obtenue à la micrographie directe.

Diffraction des rayons X. — Nous avons utilisé un diffractomètre à compteur, équipé d'un monochromateur à lame de quartz courbe. Nous avons travaillé en transmission avec les radiations $CuK_\alpha$ pour les mesures d'intensité, $CoK_\alpha$ pour les mesures de paramètre.

*Détermination du paramètre d'ordre.* — Les facteurs de structure des raies (112), (222) et (221) (notation rhomboédrique) sont respectivement :

$$F_{112} = f_{Ca} + f_{Mg} + 1{,}97 f_C + 1{,}49 f_O,$$
$$F_{222} = f_{Ca} + f_{Mg} - 1{,}93 f_C - 5{,}79 f_O,$$
$$F_{221} = s(f_{Ca} - f_{Mg}) + 0{,}43 f_C + 0{,}70 f_O$$

[d'après Bradley et coll. ([2])].

Les deux premières sont des raies fondamentales, c'est-à-dire que leur intensité ne dépend pas de la répartition des ions $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$ dans le réseau des cations. La troisième est une raie de surstructure dont l'intensité dépend du paramètre d'ordre *s*, qui représente la proportion des cations « correctement » disposés et qui peut varier de 0 à 1 ([8]).

La mesure du rapport des intensités permet d'obtenir le rapport des facteurs de structure de deux raies. Nous avons mesuré le rapport $I_{221}/I_{112}$ et aussi le rapport $I_{222}/I_{112}$ qui est du même ordre de grandeur. Nous avons vérifié que ce dernier rapport est constant, ce qui justifie les valeurs



Fig. *a*.

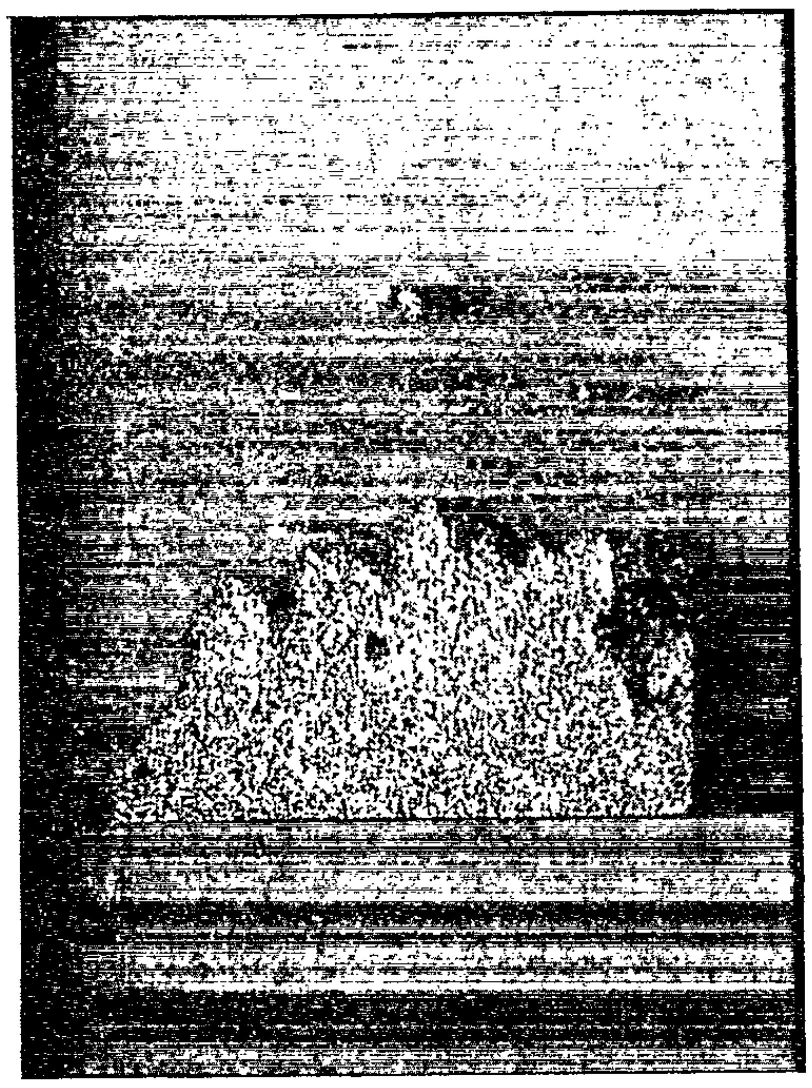


Fig. *b*.

(*a*) Micrographie optique du front de dolomitisation recouvert de carbone après attaque par $H_2SO_4$.

(*b*) Enregistrement photographique de l'intensité du rayonnement $K_\alpha$ du magnésium pour la même plage $300 \times 300\ \mu$ (microsonde).

trouvées pour le premier. Pour chaque échantillon nous avons fait plusieurs mesures et nous avons pris la moyenne quadratique des résultats.

Nous avons tout d'abord étudié quelques dolomites naturelles bien cristallisées, susceptibles de nous servir de standard pour mesurer *s* dans nos échantillons. Nous avons retenu celle qui avait le rapport $I_{221}/I_{112}$ le plus élevé. C'est une dolomite du trias de Ain Draham en Tunisie septentrionale. Le rapport $F_{221}/F_{112}$ que nous en déduisons vaut $0,27 \pm 0,015$. Il est très sensiblement égal à celui *calculé* par Bradley ([2]) (0,268). Pour d'autres dolomites, bien cristallisées également, nous avons trouvé un rapport plus faible qui correspondait à celui *mesuré* par Bradley (0,234).

Ceci semblerait indiquer que des dolomites apparemment bien cristallisées et de composition très proche de la composition idéale (Ca/Mg = 1) peuvent posséder un paramètre d'ordre sensiblement inférieur à 1.

Nous avons supposé $s$ égal à 1 pour la dolomite de référence choisie et nous avons essayé d'en déduire l'ordre dans nos échantillons (en supposant le rapport Ca/Mg égal à 1).

Les mesures d'intensité (tableau I) donnent un paramètre $s$ de l'ordre de 0,6 pour les échantillons 5 à 10 et un paramètre sensiblement plus faible (de l'ordre de 0,3) pour les échantillons 3 et 4 pris au voisinage immédiat du front.

TABLEAU I.

| Échantillons. | $\frac{I_{221}}{I_{112}}$. | Écart type. | $s$. |
|---|---|---|---|
| ↑ 3 | 2,12 | – | 0,24 |
| 4 | 2,33 | 0,23 | 0,29 |
| 5 | 3,64 | 0,3 | 0,61 |
| 6 | 3,8 | 0,6 | 0,64 |
| 7 | 3,84 | 0,4 | 0,64 |
| 8 | 3,78 | 0,14 | 0,64 |
| 9 | 3,5 | 0,45 | 0,57 |
| Vers le front 10 | 3,62 | 0,26 | 0,61 |
| Dolomite de référence | 5,75 | 0,3 | 1 |

Nous avons aussi mesuré le paramètre cristallin sur la raie $11\bar{2}$ (notation rhomboédrique). Les mesures effectuées sur une calcite pure donnent un paramètre $a = 4{,}990$ Å (notation hexagonale) en bon accord avec la valeur de Swanson et Fuyat (7) (4,989 Å). Pour la dolomite de référence nous trouvons 4,807 Å.

Les résultats (tableau II) montrent que le paramètre $a$ varie très peu d'un échantillon à l'autre. Pour une variation linéaire du paramètre en fonction de la composition entre la calcite et la dolomie, cela correspond à un défaut d'environ 1,5 % de magnésium par rapport à la composition idéale et pour le calcaire à une proportion de 1 à 2 % de magnésium au voisinage du front.

TABLEAU II.

| Échantillon. | $d$(Å). | $\Delta d$(Å). | Mg(%). |
|---|---|---|---|
| Calcite de référence | 1,440 5 | 0 | 0 |
| Calcaire 1 | 1,441 9 | $1{,}42.10^{-3}$ | 0,8 |
| Calcaire 2 | 1,442 7 | 2,22 » | 1,35 |
| Dolomie 3 | 1,389 4 | 1,86 » | 48,25 |
| Dolomie 4 | 1,389 4 | 1,86 » | 48,25 |
| Dolomie 5 à 10 | 1,388 9 | 1,27 » | 48,8 |
| Dolomite de référence | 1,387 6 | 0 | 50 |

De toutes manières ces faibles variations de composition n'entraînent aucune variation sensible du paramètre d'ordre calculé. Le fait que le

paramètre *a* de la maille varie très peu alors que l'intensité de la raie de surstructure (221) varie beaucoup peut s'expliquer de la façon suivante : le paramètre *a* est sensible à la fois aux écarts de composition et à la perfection de l'ordre. Un défaut de magnésium tend à l'augmenter et un écart à l'ordre parfait tend à le diminuer (5). Les mesures sur le paramètre *c* où les deux effets sont cumulatifs, n'ont pu être réalisées, la raie 444 étant trop mal définie.

Il semble donc qu'un faible écart à la composition stœchiométrique de la dolomite entraîne un désordre notable sur les cations. Ce résultat est à rapprocher de ceux de Goldsmith et coll. (5).

*En résumé*, l'étude de ce front de dolomitisation a montré :

1° une variation de composition très brutale quand on passe de la dolomie au calcaire : de 49 % environ à 1 % environ, sur 1 μ;

2° une variation sensible du paramètre d'ordre *s* dans la dolomie au voisinage immédiat du front (1 cm) alors que ce paramètre d'ordre est sensiblement constant et inférieur à 1 dans la masse de la dolomie. Ces variations de *s* semblent dues à de très faibles variations de la composition.

Ces résultats ne permettent pas de conclure sur une hypothèse génétique. Les mesures de composition n'écartent pas l'hypothèse d'une reprécipitation. L'ensemble de l'étude peut s'accorder avec l'hypothèse d'une diffusion en phase solide, envisagée par Epstein (9) d'après une étude récente sur les isotopes du carbone et de l'oxygène.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Castaing, *Thèse*, Paris, 1951; *O.N.E.R.A.* n° 55.
(2) Bradley, Burst et Graf, *Amer. Mineralogist*, 38, 1953, p. 207-217.
(3) Goldsmith et Graf, *Géochim. et Cosm. Acta*, 7, 1955, p. 212-230.
(4) Goldsmith et Graf, *J. Geology*, 66, 1958, p. 678-693.
(5) Goldsmith et Heard, *J. Geology*, 69, 1961, p. 45-74.
(6) Baron, *Revue de l'I. F. P.*, 15, 1960.
(7) Swanson et Fuyat, *Standard X Ray Diffraction Powder Patterns*, N. B. S. Circular 539, II, 1953, p. 52-54.
(8) Elcock, *Order Disorder Phenomena*, Londres, 1956.
(9) Epstein, *Géochim. et Cosm. Acta*, 28, 1964, p. 23-42.

*(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Cinétique de l'oxydation du sodium liquide par l'oxygène sec.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Philippe Touzain**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction d'oxydation du sodium liquide par l'oxygène sec a été étudiée par une méthode manométrique différentielle, entre 98 et 145°C et de 40 à 400 mm de mercure de pression. La cinétique est représentée par l'expression $(\Delta m)^n = \mathrm{KP}t$ ($\Delta m$, consommation d'oxygène en moles par centimètre carré de surface métallique; P, pression de $O_2$). L'exposant $n$ est indépendant de P et varie de 1 à 3 suivant la température.

L'oxydation et l'inflammation du sodium ont fait l'objet de très nombreux travaux [*cf.* en particulier (1), (2), (3)], mais les résultats en sont le plus souvent qualitatifs et la cinétique de la réaction n'a été étudiée que pour l'oxydation lente de films de sodium, soit par l'air humide à température ordinaire (4), soit par l'oxygène sec à basse température, sous la pression de 200 mm de mercure (5) ou de $10^{-3}$ à $10^{-1}$ mm de mercure (6).

Nous nous sommes proposés d'étudier cette cinétique, dans l'oxygène sec, à plus hautes températures et sous diverses pressions. La réaction est suivie par manométrie différentielle. Un four maintient à la température désirée deux petits ballons reliés chacun à l'une des branches d'un manomètre à huile de silicone, dont la dénivellation est mesurée à l'aide d'un cathétomètre. Le sodium est introduit dans un des ballons par un système de distillations successives (trois ou plus). L'oxygène utilisé est soigneusement desséché ($4.10^{-4}$ mm de mercure de vapeur d'eau au maximum).

Il y a lieu de tenir compte d'un léger dégagement d'hydrogène résultant de l'action du sodium liquide sur le verre pyrex (7), dégagement qui, dans certains cas, peut être plus important que l'absorption d'oxygène due à la réaction étudiée. Des manipulations effectuées sous argon permettent de mesurer ce dégagement d'hydrogène. La correction qui en résulte pour les courbes manométriques n'est d'ailleurs importante que dans le cas où l'absorption d'oxygène est faible, c'est-à-dire, soit à basse pression, soit dans les domaines de température où la cinétique tend à devenir cubique (*voir* ci-dessous).

Malgré la lenteur de la réaction, la sensibilité de l'appareillage décrit ci-dessus est suffisante pour permettre de suivre l'oxydation du sodium liquide ($t > 98$°C). Il n'en est pas de même à température plus basse (sodium solide) et, dans ce dernier cas, l'étude (en cours) doit être faite sur film évaporé, par thermogravimétrie en balance de Mac Bain.

A toutes les températures et pressions étudiées, et conformément aux indications de la littérature [(2), (3), (8), (9)], le seul produit, décelable aux rayons X, de la réaction est l'oxyde $Na_2O$, mais la couche d'oxyde formée est si mince qu'elle ne masque jamais complètement la surface brillante

du métal. Son épaisseur à 102,5°C sous 200 mm de mercure est de l'ordre de 8 000 Å au bout de 1000 mn.

Entre 98 et 110° environ, la loi cinétique trouvée (*fig.* 1) est de la forme

$$(\Delta m)^n = kt.$$

Elle est vérifiée depuis l'instant initial jusqu'à des temps très longs (trois semaines). L'exposant $n$ est compris entre 1 et 3 et ne dépend que de la température, tandis que $k$ est fonction à la fois de la température et de la pression.

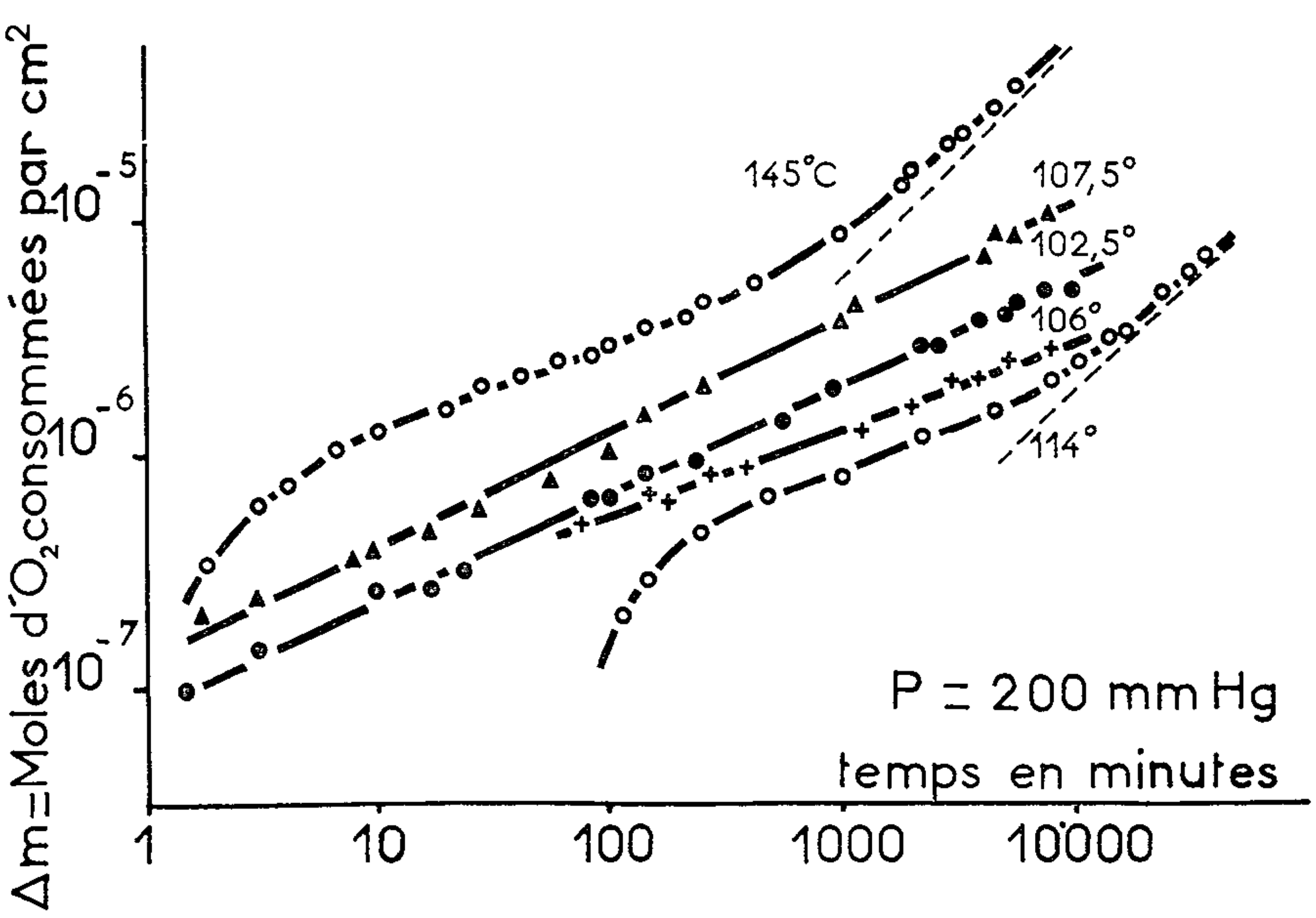



Fig. 1.

Au-dessus de 110°C, cette relation n'est plus valable, la consommation d'oxygène pendant les premières centaines de minutes étant très nettement supérieure à celle qui lui correspondrait. Ce fait est certainement à rapprocher de l'apparition d'inflammations spontanées du sodium qui se manifestent, de façon non reproductible, dans cette zone de température. Les courbes correspondantes de la figure 1 vérifient alors pour $t > t_0$ une équation de la forme

$$(\Delta m - \Delta m_0)^n = k(t - t_0).$$

Elles sont asymptotes, en coordonnées logarithmiques, à la droite $(\Delta m)^n = kt$, c'est-à-dire ne deviennent sensiblement linéaires qu'au bout d'un temps plus ou moins long. Le tracé de l'asymptote permet de déterminer $n$ et $k$.

La valeur de $n$ varie, comme nous l'avons déjà signalé, avec la température (*fig.* 2). Elle présente vers 106°C un maximum voisin de 2,7, puis diminue pour atteindre lentement la valeur 1. Au-dessus de 150°C,

la cinétique devient ainsi pratiquement linéaire, mais les inflammations spontanées du métal sont alors fréquentes.

A degré d'avancement constant, la vitesse de la réaction est proportionnelle à $k/n$, grandeur qui, au-dessus de 100 mm de mercure, varie avec la pression à peu près suivant la relation (*fig.* 3) :

$$\frac{k}{n} = k'\mathrm{P}.$$

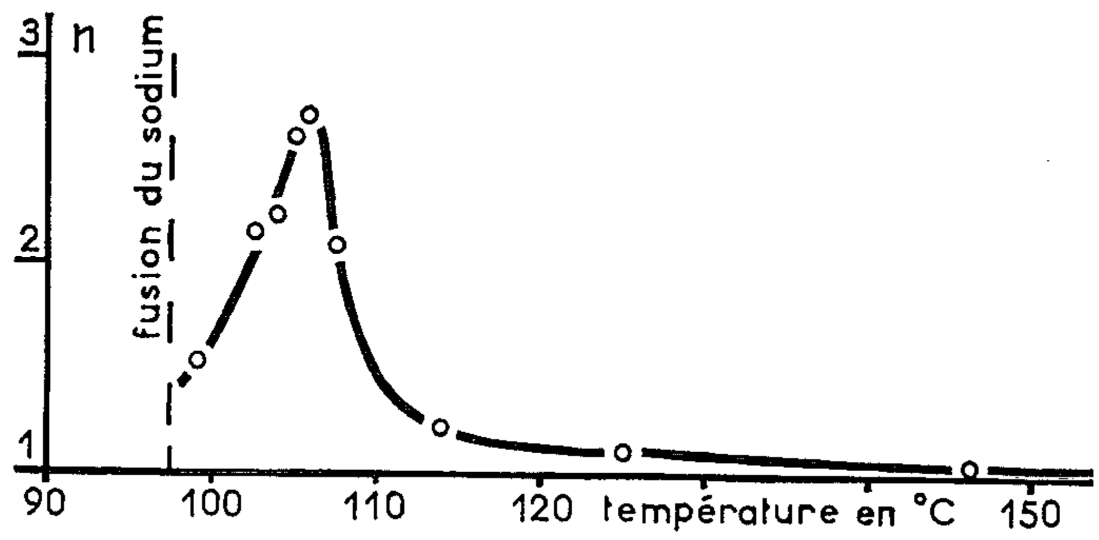



Fig. 2.

Le coefficient $k'$ dépend lui-même de la température, sans suivre la loi d'Arrhenius (*fig.* 4). Il est approximativement lié à $n$ par la relation, purement empirique jusqu'ici :

$$\log k' = -(an + b) \qquad (a \text{ et } b \text{ constantes}).$$

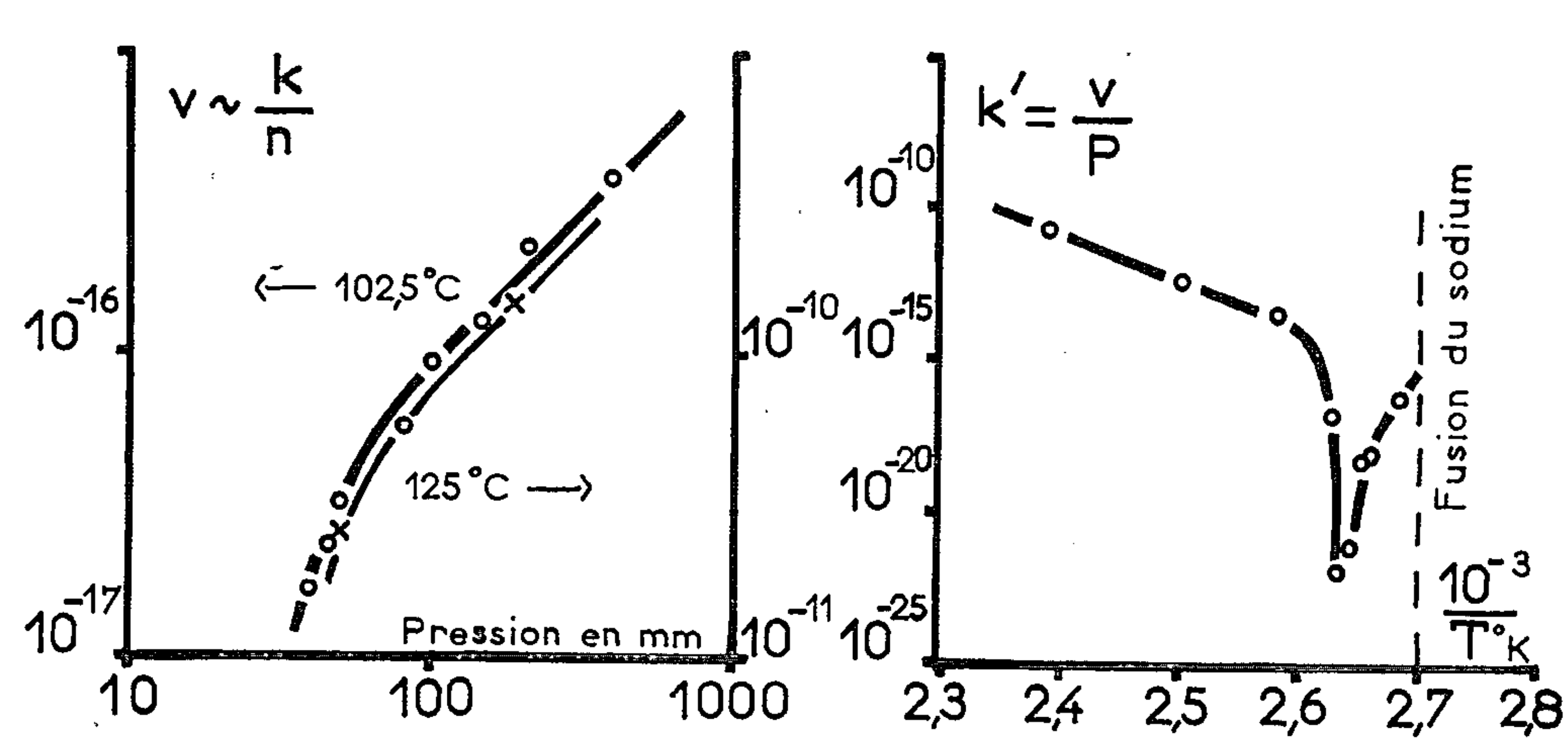



Fig. 3.

Au total, la cinétique d'oxydation du sodium est bien représentée par l'équation $(\Delta m)^n = \mathrm{KP}t$, ou par $(\Delta m - \Delta m_0)^n = \mathrm{KP}(t - t_0)$, dans les domaines de température où il y a une surconsommation initiale d'oxygène. Dans ces formules les coefficients $\mathrm{K} = k'n$ et $n$ sont fonctions de la température seule.

Tous ces résultats sont à rapprocher de ceux relatifs à l'action du chlorure d'hydrogène gazeux sur le sodium [10]. Bien que les deux réactions

ne soient pas exactement du même type (simple fixation d'oxygène dans le cas présent, dégagement d'un autre gaz dans le cas de HCl), les résultats, en ce qui concerne la loi cinétique et la variation de *n* avec la température, sont remarquablement analogues.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) W. Holt et W. E. Sims, *J. Chem. Soc.*, 65, 1894, p. 432.
(2) E. Rengade, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 1152.
(3) J. W. Moyer, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 877.
(4) W. H. Howland et L. F. Epstein, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1957, p. 1931.
(5) J. V. Cathcart, L. L. Hall et G. P. Smith, *Acta. Met.*, 5, 1957, p. 245.
(6) J. R. Anderson et N. J. Clark, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2135.
(7) P. W. Blickensderfer, *Diss. Abstr.*, 24, 1963, p. 987.
(8) L. C. Mc Knigh, *Diss. Abstr.*, 23, 1962, p. 1530.
(9) M. Sittig, *Sodium, its manufacture, properties and uses*, Reinhold Publishing Corp. New-York, 1956, p. 190.
(10) J. Besson et M. Renaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2293.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

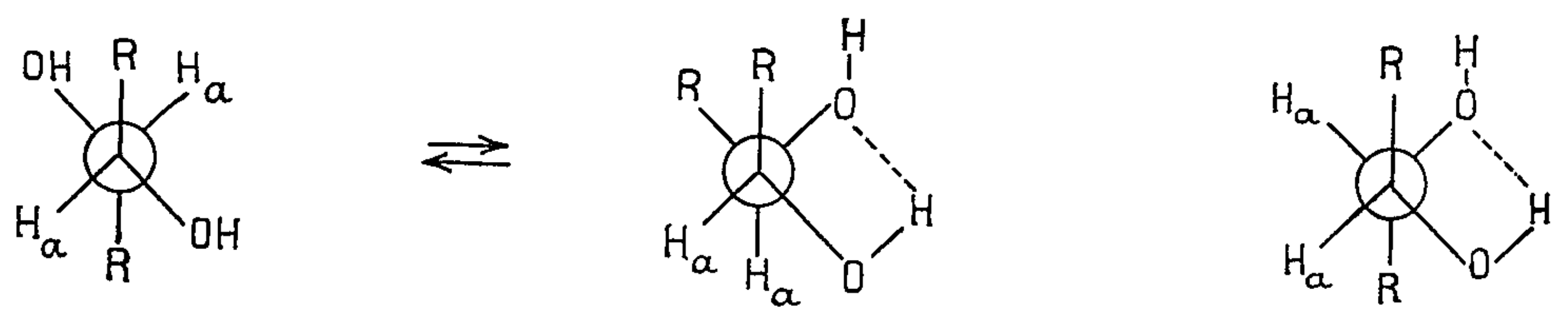
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des α-glycols déterminée par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann**, **Gilbert Dana**, M<sup></sup>mes **Sa-Le-Thi-Thuan** et **Mona Brami**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de neuf paires de glycols α symétriques bisecondaires, montre que le déplacement chimique de l'hydrogène $H_\alpha$ des groupements $CH_\alpha OH$ se trouve vers des champs plus faibles pour le composé méso que pour le racémique; la différence entre les déplacements étant de $0,2.10^{-6}$ en moyenne.

Un critère de structure méso ou *dl* (ou érythro ou thréo) pour une paire de glycols α stéréoisomères par R. M. N. a déjà été indiqué. Il s'agit soit de l'étude des bandes de protons hydroxyliques dans divers solvants ([1]), soit de celle de certaines constantes de couplage ([3]).

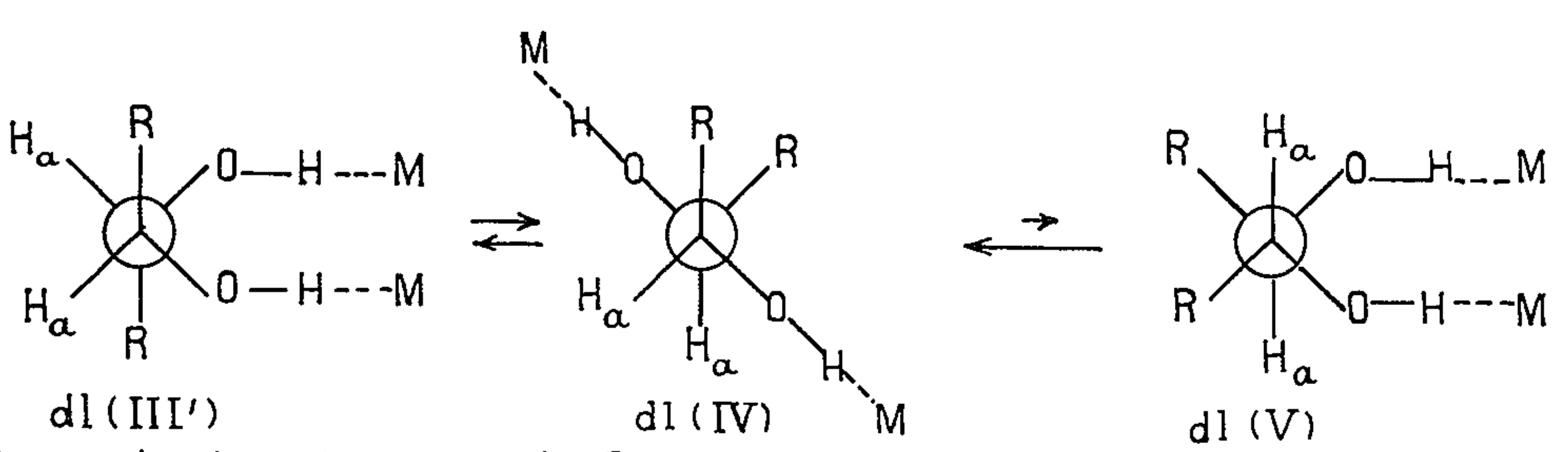
La présente partie de notre travail concerne la position des bandes des protons $H_\alpha$ d'α-glycols bisecondaires symétriques (non cycliques) $R—CH_\alpha OH—CH_\alpha OH—R$.

L. P. Kuhn ([2]) a montré par infrarouge que certaines conformations de ces glycols sont privilégiées en solution diluée.



méso anti (I) si R est volumineux — méso gauche (II) si R est petit — dl (III)

Aux concentrations où sont faits les spectres de R. M. N. (25 à 50 % dans $CCl_4$ ou $CDCl_3$) les liaisons hydrogène intramoléculaires sont en partie remplacées par des liaisons intermoléculaires. Pour l'isomère méso, la forme anti (I) déjà favorisée si R est volumineux est encore plus probable, tandis que le racémique peut présenter les deux conformations (III') et (IV).



dl (III') (si R est volumineux) — dl (IV) (si R est petit) — dl (V) (improbable)

*En conclusion*, pour l'isomère méso la conformation la plus probable est celle pour laquelle les deux protons $H_a$ des groupes $CH_aOH$ sont voisins du groupe OH en $\alpha$ (forme I). Au contraire, pour l'isomère racémique ces deux protons sont éloignés de l'OH en $\alpha$ (forme III ou III') ou voisins (forme IV). Si bien qu'on peut s'attendre à ce que ces protons $H_a$ soient, en moyenne, plus proches des hydroxyles dans l'isomère méso que dans le racémique. Or cette proximité est responsable de l'important déplacement chimique vers les champs faibles que subissent ces protons en R. M. N. : ce déplacement doit donc être le plus important pour le méso.

L'expérience faite sur neuf paires de glycols de structure connue confirme cette hypothèse. On trouve un écart moyen de $0{,}2.10^{-6}$, les écarts extrêmes étant 0,07 et $0{,}36.10^{-6}$ (*cf.* tableau).

Les acides et esters tartriques ont donné un écart nul. La chélation avec les CO empêche la prévision des déplacements chimiques.

Les glycols n$^{os}$ 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9 ont des structures connues. Dans le cas du di-isopropényl-glycol, l'isomère cristallisé (F 42°) n'est pas le méso, puisque par hydrogénation il donne le di-isopropyl-glycol racémique (F 78°) [[2], [5]]. D'ailleurs, nous avons préparé les acétals cycliques isobutyriques : à partir du mélange des di-isopropényl-glycols, on obtient un seul acétal (*trans*), qui est celui du glycol F 42° : c'est donc le racémique [6]. Nous avons démontré [7] la structure des glycols n° 7 par infrarouge [2] (spectre des solutions diluées : $10^{-3}$ M).

| Isomère. | $\nu_{OH\,libre}$. | $\nu_{OH\,lié}$. | $\Delta\nu$. | Structure. |
|---|---|---|---|---|
| F 45-46°.......... | 3 626 cm$^{-1}$ | 3 566 cm$^{-1}$ | 60 cm$^{-1}$ | Racémique |
| F 52-53°.......... | 3 626 » | 3 574 » | 52 » | Méso |

On vérifie d'ailleurs que pour le *dl* la bande $\nu_{OH\,lié}$ est plus intense que la bande $\nu_{OH\,libre}$ et que c'est l'inverse pour le méso [10].

*Étude de R. M. N.* — Les deux protons $H_a$ ont même position et l'on ne peut étudier leur couplage contrairement à [4], puisque la molécule est symétrique.

La structure fine du signal du proton $H_a$ présente trois formes :

*a.* Pas de protons en $\alpha$ sur le groupement R. Ex. n$^{os}$ 6, 7 et 8.

Le signal est un pic fin sans structure fine. Cependant, pour l'isomère racémique n° 7 on aperçoit, sur échelle étalée, une inflexion à mi-hauteur vers les champs faibles, peut-être due au conformère IV, peu favorisé ici, mais stabilisé par empêchement de la rotation (R étant volumineux).

Par contre, les tartrates de butyle (n° 9) donnent un triplet. Là, les chélations entre OH et CO sont solides et peuvent introduire une dissymétrie de la molécule : les deux protons $H_a$ constituent alors un système AB, avec deux pics confondus.

*b.* Il y a un proton en $\alpha$ sur le groupement R. Ex. n$^{os}$ 2, 4 et 5.

| Nos. | Radicaux. | Isomères. Méso. | Isomères. *dl.* | $\delta_{H_a}$. | $\delta_{OH}$. | Solvant. | Remarques. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1..... | $C_2H_5$— | F 90° | – | 3,45 (c) | 2,88 (b) | 30 % $CCl_4$ | $CH_3$ (a) : $\delta = 0,97.10^{-6}$ |
| | | – | Liq. | 3,28 (c) | 4,2 (b) | 50 % $CCl_4$ | $CH_2$ (a) : $\delta = 1,39.10^{-6}$ |
| | | | | | | | $J = 7,2$ c/s |
| 2..... | $CH_2=CH$— | Liq. | – | 4,12 (c) | 3,38 | 50 % $CCl_4$ | $C=CH$ : $\delta = 5,53$ à $6,12.10^{-6}$ (c) |
| | | – | Liq. | 3,91 (c) | 4,33 | » » | $CH_2=C$ : $\delta = 5$ à $5,4.10^{-6}$ (c) |
| 3..... | *n*-$C_3H_7$— | F 125° | – | 3,66 (c) | 2,37 (b) | $CDCl_3$ | $CH_3$ : $\delta = 0,91.10^{-6}$ (a) ; $J = 6$ c/s pour |
| | | – | F 28° | 3,30 (c) | 4,2 (b) | $CCl_4$ | le méso, mal défini pour le *dl* |
| 4..... | $CH_3-CH=CH$— | F 48° | – | 4 (c) | 3,38 | 50 % $CCl_4$ | $CH_3$ : $\delta = 1,72.10^{-6}$ ; $J = 4,8$ c/s doublet (a) |
| | | – | Liq. | 3,78 (c) | 4,31 | » » | $CH=CH$ : $\delta = 5,4$ à $5,7.10^{-6}$ (a), (c) |
| | | | | | | | Le liquide est un mélange |
| 5..... | $(CH_3)_2CH$— | F 172° | – | 3,63 (c) | 1,55 (b) | $CCl_4$ | $CH_3$ (d) |
| | | – | F 78° | 3,35 (d) | 2,06 (b) | » | CH tertiaire : bande très étalée |
| 6..... | $CH_2=C(CH_3)$— | Liq. | – | 4,04 | 3,63 | $CCl_4$ | $CH_3$ [(a), (b)] : $\delta = 1,7.10^{-6}$ |
| | | – | F 42° | 3,96 (b) | 3,57 | » | $CH_2=C$ [(a), (c)] : $\delta = 4,9.10^{-6}$ |
| 7..... | $CH_3(H)C=C(CH_3)$— | F 53° | – | 3,79 (b) | 2,48 | $CCl_4$ | $CH_3$ : (complexe) $\delta$ vers $1,53.10^{-6}$ |
| | | – | F 46° | 3,71 (d) | 2,3 | » | $C=CH$ (a) : $\delta = 5,34.10^{-6}$, $J = 7,2$ c/s (quadruplet) |
| | | | | | | | $CH_3$ : id. $\delta$ vers $1,57.10^{-6}$ |
| | | | | | | | $C=CH$ id. $J = 6$ c/s (quadr.) |
| 8..... | $C_6H_5$— (e) | F 133° | – | 4,78 (b) | 2,28 | $CDCl_3$ | Protons aromatiques |
| | | – | F 116° | 4,70 (b) | 2,9 | $CDCl_3$ (très dilué) | Méso : $\delta = 7,22.10^{-6}$ |
| | | | | | | | *dl* : $\delta = 7,19.10^{-6}$ |
| 9..... | Tartrate de *n*-butyle (f) | F 55° | – | 4,1 | – | $CCl_4$ | – |
| | | – | Liq. | | | | |

(a) Même position pour les deux isomères.
(b) Bande très fine, sans structure fine.
(c) Bande large.
(d) *Voir* texte.
(e) Échantillons séparés par Mlle Françoise Maurice.
(f) Échantillons préparés par Mme Simonne Rissé.

Le signal est une bande de plusieurs pics distincts, apparaissant comme un quadruplet, bien net et symétrique dans les deux cas suivants, les pics extérieurs étant les plus intenses.

| Isomère. | Écart des pics extérieurs. | Écart des pics intérieurs. |
|---|---|---|
| n° 2, *dl* (liquide) .................. | 5,4 c/s | 1,8 c/s |
| n° 3, *dl* (F 78°) .................... | 6,6 » | 4,2 » |

Une anomalie se présente dans le spectre du di-isopropyl-glycol méso (F 172°). Le racémique donne un doublet normal ($\delta = 0{,}95.10^{-6}$ et $J = 6$ c/s). Au contraire, le méso présente un dédoublement ($\delta_1 = 0{,}95$; $J_1 = 6$ c/s et $\delta_2 = 0{,}98$; $J_2 = 7{,}2$ c/s), explicable [(8), (9)] par une rotation bloquée du groupe isopropyle, les deux méthyles étant alors placés dans un environnement différent du fait du carbone asymétrique en α.

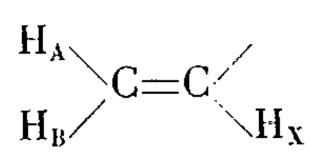
*c.* Il y a deux protons en α sur le groupement R. Ex. n^os 1 et 3.

La bande est complexe et l'on ne peut en tirer des renseignements.

Les résultats précédents ne s'appliquent pas aux glycols bitertiaires. En effet, pour le diméthyl-divinyl-glycol, les déplacements relatifs observés pour le proton $H_X$ du groupe vinyle et pour les protons du groupe méthyle sont de même sens. On ne peut donc pas supposer que l'un de ces radicaux (le moins volumineux) joue le rôle du proton $H_a$ :

| | $CH_3$. | $H_X$. | $H_A$. | $H_B$. |
|---|---|---|---|---|
| Méso (F24°) .............. | $1{,}20.10^{-6}$ | $5{,}991.10^{-6}$ | $5{,}213.10^{-6}$ | $5{,}077.10^{-6}$ |
| Racémique ............... | 1,23 » | 6,033 » | | |

Les constantes de couplage apparentes étant




$$J_{AB} = 2 \text{ c/s},\quad J_{AX} = 18 \text{ »},\quad J_{BX} = 10 \text{ »}$$

Les spectres de R.M.N. ont été obtenus sur appareil « Varian, Mod. A 60 » (60 MHz), ceux d'infrarouge sur appareil « Perkin-Elmer Mod. 125 ».

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) S. FUJISE et coll., *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 35, 1962, p. 1742.
(2) L. P. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5950.
(3) R. U. LEMIEUX et J. W. LOWN, *Tetrah. Letters*, 19, 1963, p. 1229.
(4) J. JACQUES et coll., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1906.
(5) J. CHUCHE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.
(6) H. VAN RISSEGHEM, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1192.

(7) M. Henry a mis son spectographe à notre disposition et M^me Charneau a exécuté les spectres indiqués (Lab. du Pr. Amat).

(8) S. GOODWIN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3065.
(9) L. M. JACKMAN, *Application of N. M. R. Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, New York, p. 101.
(10) G. CHIURDOGLU et coll., *Bull. Soc. Chim. Belge*, 70, 1961, p. 342.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Iodolactonisation et bis-hydroxylation d'acides phényl-5 pentène-4 oïques*. Note (*) de M. **Marc Julia** et M^me^ **Annick Guy-Rouault**, présentée par M. Marcel Delépine.

On montre que la taille du cycle iodolactonique obtenu à partir des acides du titre dépend de la stéréochimie de la double liaison et de la nature des substituants.

Il a été montré par Bougault (1) que les acides possédant une double liaison convenablement placée étaient transformés par l'iode en milieu alcalin en iodolactones. Pour des acides $\gamma$, $\delta$-éthyléniques, Bougault avait conclu à la formation de $\gamma$-iodo $\delta$-lactones. Plus récemment, Van Tamelen et Shamma (2), constataient à l'aide des spectres d'absorption dans l'infrarouge que les acides $\gamma$, $\delta$-éthyléniques conduisaient à des $\delta$-iodo $\gamma$-lactones. La séparation de mélanges d'acides cyclobutaniques et éthyléniques isomères nous a amenés à utiliser l'iodolactonisation et nous avons constaté que les conclusions des auteurs précédents n'étaient pas réellement contradictoires mais plutôt deux aspects d'une réalité plus complexe. La substitution de la chaîne et la *stéréochimie de la double liaison* jouent en effet un rôle important pour fixer la taille du cycle.

L'acide *cis* cinnamyl acétique (I) F 32,5-34°; $\lambda_{max}$ 2 420 Å, $\varepsilon$ 14 700, préparé par semi-hydrogénation de l'ester propargyl malonique (3) a donné une seule iodolactone F 90-91°; $\nu_{C=O}$ 5,62 $\mu$ qui doit être la $\delta$-iodo $\gamma$-lactone (III) à cause de son spectre infrarouge [(2), (8)].

L'acide *trans* (II) (4) conduit à un mélange de deux iodolactones, séparées par cristallisation fractionnée. L'une est identique à (III), l'autre F 100°; $\nu_{C=O}$ 5,75 $\mu$ est son isomère $\delta$-lactonique (IV).

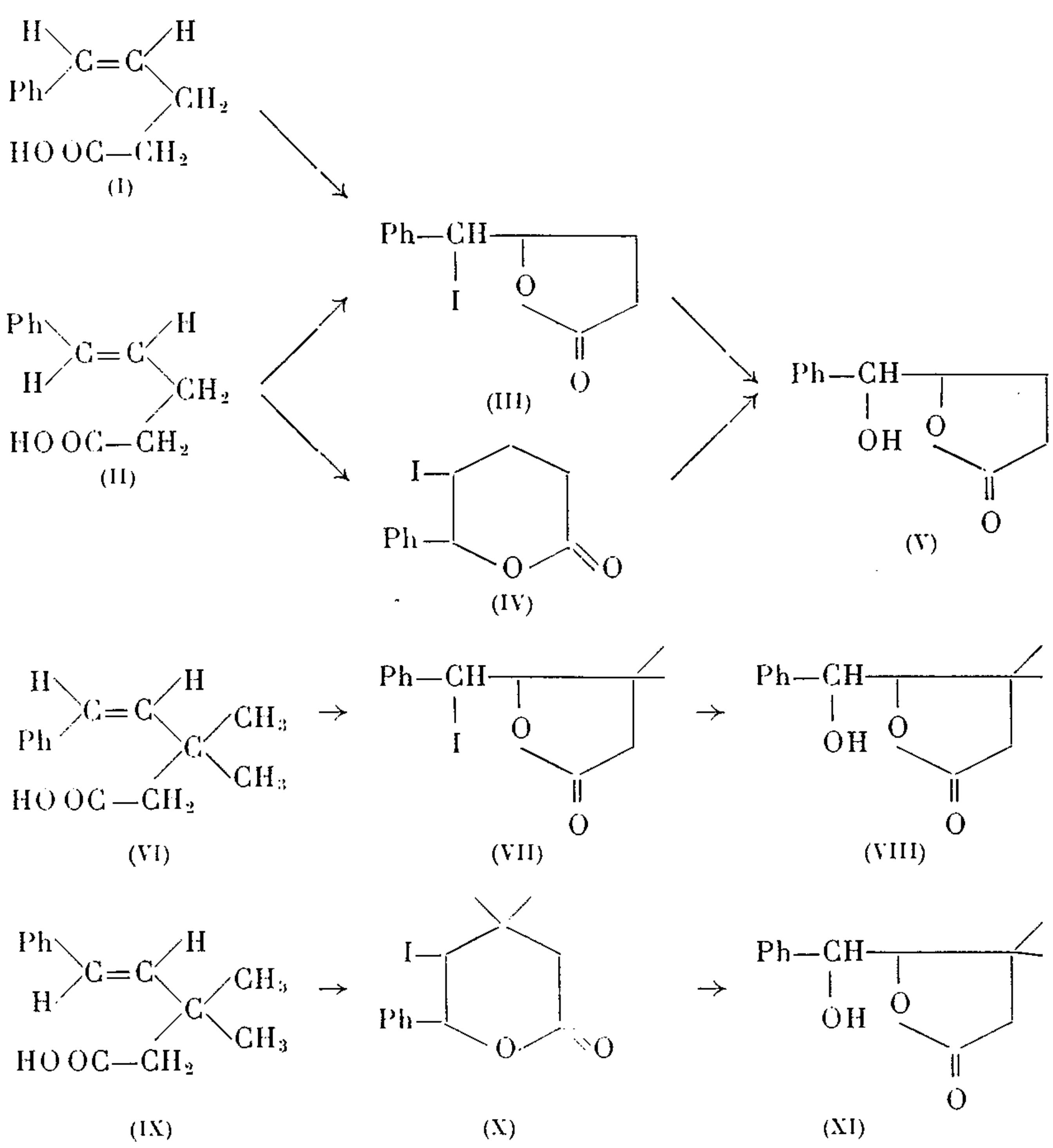
L'acide *cis* diméthyl-3.3 phényl-5 pentène-4 oïque (VI) liquide, ester de *p*-bromophénacyle F 53-54°; amide, F 71°; $\lambda_{max}$ de l'amide 2180 à 2 280 Å; $\varepsilon$ 6 000 a été préparé par semi-hydrogénation de l'ester acétylénique correspondant, lui-même obtenu par addition 1-4 du réactif de Grignard du phénylacétylène sur l'isopropylidène malonate d'éthyle. Cet acide a donné une seule $\delta$-iodo $\gamma$-lactone (VII) F 100°; $\nu_{C=O}$ 5,6 $\mu$.

L'acide *trans* (IX) F 47,5-48°,5; $\lambda_{max}$ 2 520 Å, $\varepsilon$ 17 000, amide F 72-73°; $\lambda_{max}$ 2 515, $\varepsilon$ 17 800, a été obtenu par action de bases sur le chloro-5 diméthyl-3.3 phényl-5 valérate d'éthyle, à côté de l'acide phényl-2 diméthyl-4.4 cyclobutane carboxylique F 106-107° isomère. Il a donné une $\delta$-iodo $\gamma$-lactone (X) F 75°; $\nu_{C=O}$ 5,75 $\mu$.

Le traitement à la soude hydroalcoolique de ces iodolactones a conduit à des hydroxylactones (V, VIII, XI), que nous avons également obtenues par bis-hydroxylations des acides de départ.

D'après plusieurs exemples de la littérature [(5), (6), (7)], les règles habituelles d'hydroxylation ne semblent pas être observées par les acides

du type styrénique ou phénylcyclohexénique; dans ces cas, l'ouverture de l'époxyde intermédiaire formé par action d'un peracide sur la double liaison n'est pas stéréospécifique et l'on obtient un mélange des deux glycols thréo et érythro. Tout récemment il a été montré que la bis-hydroxylation du phényl-1 cycloheptène était *cis* ([9]).



Par traitement de l'acide *trans* cinnamyl acétique (II) par l'acide performique, nous avons isolé (30 %) une seule δ-hydroxy γ-lactone F 103-104°; $\nu_{C=O}$ 5,63 μ; cette hydroxylactone identique à (V) préparée à partir des iodolactones (III) et (IV) a été également obtenue (30 %) par traitement de l'acide *cis* (I) par $KMnO_4$. A cause de la stéréospécificité de la deuxième technique d'hydroxylation ([10]) nous avons attribué la configuration *érythro* au *p*-toluidide F 141-142° du glycol acide correspondant.

L'acide *trans* cinnamyl acétique (II) traité ensuite par $KMnO_4$ conduit (30 %) à une δ-hydroxy γ-lactone différente et isomère de (V), F 68-69°; $\nu_{C=O}$ 5,6 μ dans $CHCl_3$; le *p*-toluidide F 132,5-134° du glycol acide correspondant a donc la configuration *thréo*. Le traitement par l'acide performique de l'acide *cis* (I) nous a, par contre, conduit (50 %) à un mélange des deux hydroxylactones décrites ci-dessus.

Dans la série des acides phényl-5 diméthyl-3.3 pentène-4 oïques, le traitement de l'isomère *trans* (IX) par l'acide performique a donné un mélange de deux hydroxylactones : on a pu isoler 40 % d'une γ-lactone F 101-102°; $\nu_{C=O}$ 5,6 μ, identique à (VIII) obtenue à partir de l'iodolactone (VII) et 15 % d'une δ-lactone isomère F 104-105°; $\nu_{C=O}$ 5,75 μ. Un mélange de ces deux mêmes hydroxylactones, 20 % de la γ-lactone et 18 % de la δ-lactone a été obtenu par traitement de l'acide *cis* (VI) par $KMnO_4$. Ces deux hydroxylactones correspondent à deux modes de fermeture du *même glycol acide*, car elles conduisent au même hydrazide F 141-143° auquel nous avons attribué la configuration *érythro*.

Enfin par traitement de l'acide *cis* (VI) par l'acide performique nous avons isolé (60 %) une seule δ-hydroxy γ-lactone F 117,5-118°,5; $\nu_{C=O}$ 5,6 μ identique à (XI) également obtenue (20 %) par traitement de l'acide *trans* par $KMnO_4$. Nous avons donc attribué la configuration *thréo* à l'hydrazide F 127-128° du glycol acide correspondant.

(*) Séance du 23 mars 1964.


(1) J. BOUGAULT, *Ann. Chim.*, 14, 1908, p. 145; 15, 1908, p. 296.

(2) E. E. VAN TAMELEN et M. SHAMMA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2315.

(3) R. GOLSE et P. GUIGUE, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 96, 1957, p. 49; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 17812.

(4) C. N. RIIBER, *Ber.*, 30, 1905, p. 3505.

(5) J. BOESEKEN, *Ber.*, 56, 1923, p. 2409; *Rec. Trav. Chim.*, 47, 1928, p. 683.

(6) E. GALANTAY, *Tétrahedron*, 19, 1963, p. 19.

(7) M. SVOBODA et J. SICHER, *Coll. czech, chem. Comm.*, 20, 1955, p. 1452.

(8) Tous les spectres infrarouges d'iodolactones ont été enregistrés avec des solutions chloroformiques.

(9) Mme H. RIVIÈRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 97.

(10) *Advances in Organic Chemistry*, Interscience Publishers, 1, 1960, p. 105.

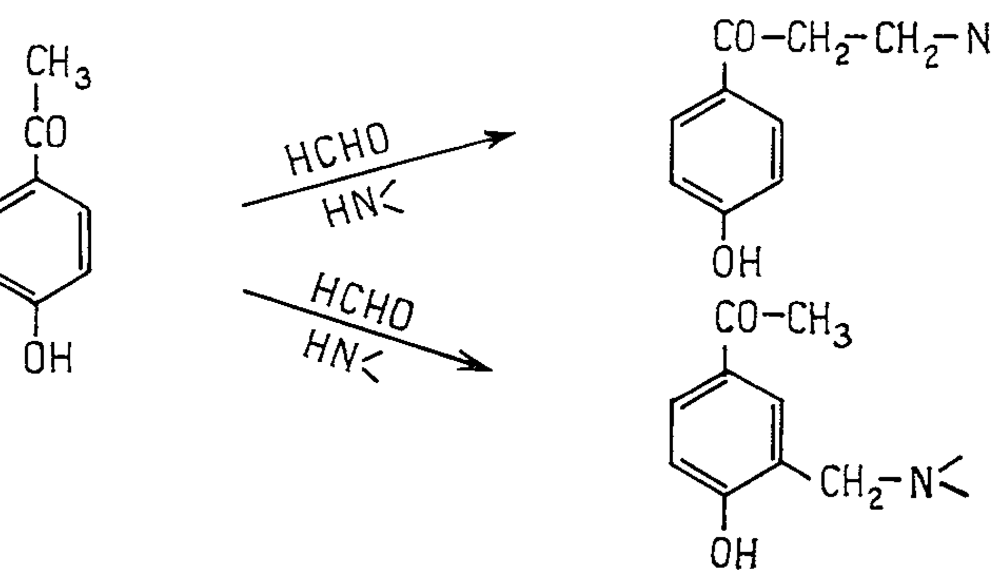

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Mannich sur la p-hydroxyacétophénone.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque** et **Dang Quoc Quan**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'aminométhylation de la *p*-hydroxyacétophénone a pu être orientée sélectivement, suivant les conditions opératoires, soit par le carbonyle, soit par la fonction phénol. Les deux séries de dérivés correspondants ont été décrites et leurs différences de structure démontrées par divers arguments physiques et chimiques.

Fréquemment appliquée aux cétones aussi bien qu'aux phénols [(1), (2)], la réaction de Mannich ne paraît pas avoir livré toutes ses ressources dans le cas des cétones-phénols.

Ces composés peuvent, en effet, réagir par leur fonction cétone (I) ou leur fonction phénol (II) :




I

II

Alors que plusieurs aminocétones de type (I) ont déjà été décrites [(3) à (8)], nous n'avons pas trouvé mention, dans la bibliographie, des composés (II) à chaîne aminométhylénique fixée, selon les prévisions classiques, en ortho du OH.

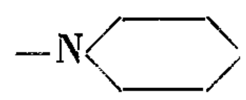
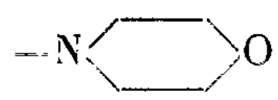
Cette lacune nous a incités à rechercher les conditions d'aminoéthylation sélective d'une cétone-phénol simple, la *p*-hydroxyacétophénone.

Nous avons d'abord reproduit la réaction (I) en opposant à la *p*-hydroxyacétophénone et au trioxyméthylène, le chlorhydrate de l'amine en présence d'un excès de HCl (1). Les aminocétones ainsi obtenues étaient, pour la plupart, déjà décrites (Tableau I).

En présence des amines libres, en revanche, la réaction conduit aux bases phénoliques (II) (9). On dissout, dans l'alcool aqueux, 1,5 mole de *p*-hydroxyacétophénone et 1 mole d'amine; on ajoute ensuite, goutte à goutte, 1 mole de formaldéhyde (solution hydroalcoolique à 75 % d'éthanol). Après 24 h d'agitation, on évapore sous vide, reprend le résidu par ClH 2N et extrait par l'éther la cétone-phénol en excès. Après alcalinisation par NaOH, on extrait par $CHCl_3$ la base de Mannich qui est purifiée par recristallisation ou distillation.

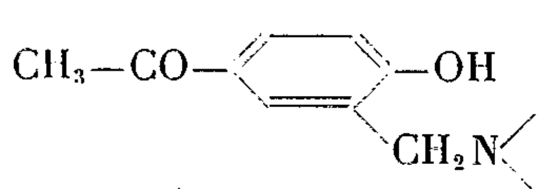
TABLEAU I

$HO-C_6H_4-CO-CH_2-CH_2-N<$ [Série (I)].

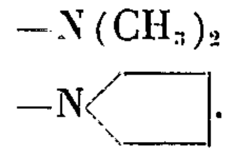
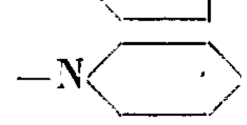
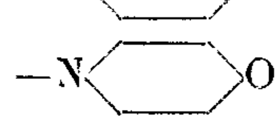
| Nature de $-N<$ | | F (bibliographie) (°C). | F (trouvé) (°C). |
|---|---|---|---|
| $-N=(CH_3)_2$...... | $C_{11}H_{15}O_2N$ | ClH : 192 (3); 191 (4)<br>195,6-196,9 (5) | Base : 142-143<br>ClH : 192<br>Picrate : 190-191 |
| ........ | $C_{13}H_{17}O_2N$ | -<br>- | Base : 149-150<br>ClH : 199-200 |
| ...... | $C_{14}H_{19}O_2N$ | Base : 185 -186 (6)<br>ClH : 216 -218 (6)<br>219,5-220 (7) | Base : 187-188<br>ClH : 220 |
| ..... | $C_{13}H_{17}O_3N$ | Base : 90 - 91 (6)<br>ClH : 207 -208 (6)<br>215 -217 (8) | Base : 144-145<br>ClH : 211 |

Quatre composés ont ainsi été obtenus sous forme de base et de chlorhydrate (Tableau II).

TABLEAU II.



[Série (II)].

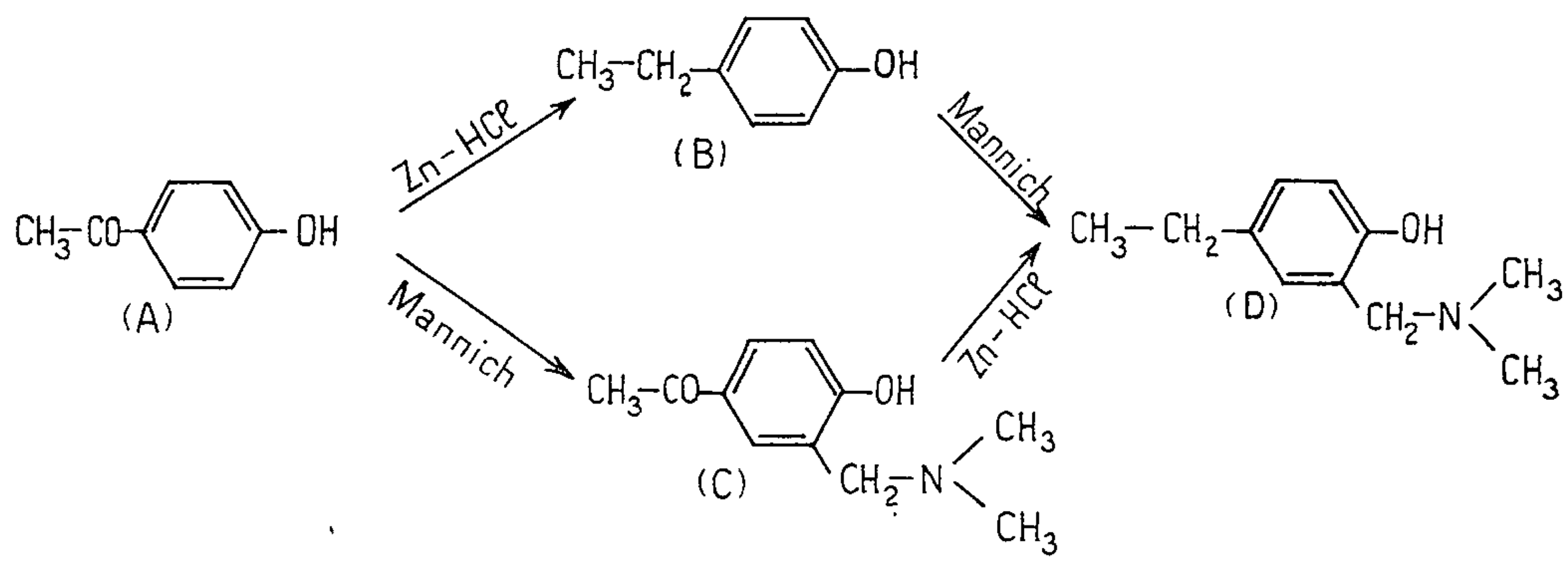
| Nature de $-N<$ | Rdt en base (*) (%). | F des bases (°C). | F des chlorhydrates (°C). |
|---|---|---|---|
| $-N(CH_3)_2$....... | 55 | 73 (oxyde de butyle) | 174-175 (éthanol 95°) |
| ........ | 60 | 97-98 (éthanol) | 202-203 » |
| ...... | 50 | 64 (oxyde de butyle) | 205-206 » |
| ..... | 60 | 73 (éthanol) | 202-203 » |

(*) Ces rendements ne tiennent pas compte de la récupération de l'excès de *p*-hydroxyacétophénone.

La constitution de ces bases est prouvée par divers arguments physico-chimiques. La possibilité d'une liaison intramoléculaire entre OH et azote libre des composés du type (II) explique leurs points de fusion nettement inférieurs à ceux de la série (I); cette chélation pourrait expliquer aussi que la fréquence infrarouge 3 400 $cm^{-1}$ du OH libre ne se rencontre jamais en série (II), alors qu'on l'observe souvent (assez faible il est vrai) en série (I) [10].

La spectrographie R. M. N. fournit des arguments plus nets : elle décèle en série (I) 4 protons aromatiques (2 vers $6{,}75.10^{-6}$ et 2 vers $7{,}7.10^{-6}$) et seulement 3 en série (II) (1 vers $6{,}9.10^{-6}$ et 2 vers $7{,}7.10^{-6}$).

Enfin la structure de la base de Mannich (C) a été confirmée par sa réduction selon Clemmensen en un composé (D), obtenu par ailleurs à partir du *p*-éthylphénol (B) au prix d'une réaction de Mannich forcément univoque :

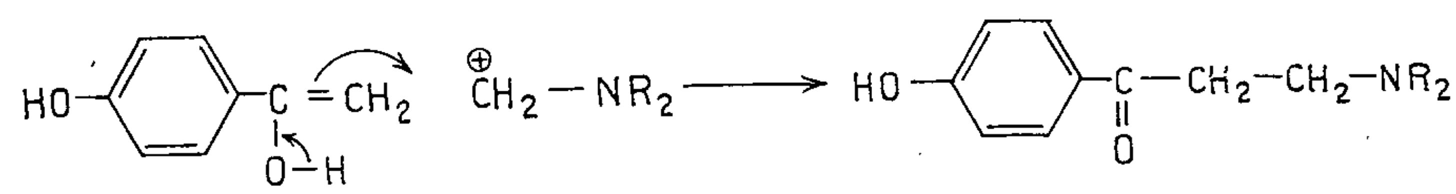



Au total, la réaction de Mannich appliquée à la *p*-hydroxyacétophénone peut donc affecter non seulement la fonction cétone, comme les travaux antérieurs l'ont établi, mais également le noyau aromatique en ortho du OH.

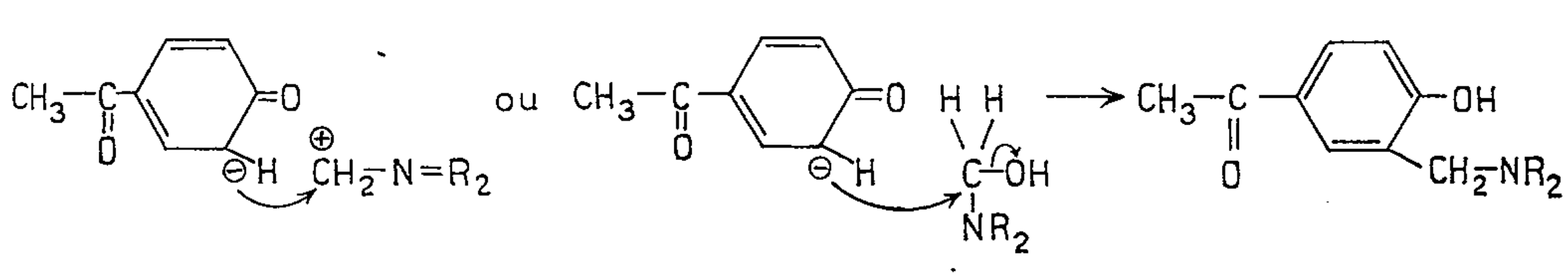
Comme on admet couramment la formation, dans la réaction de Mannich, d'un ion électrophile mésomère carbonium-immonium ([11]) :

$$R_2=NH + HCHO \rightarrow R_2=N-CH_2OH \underset{H_2O}{\overset{+H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} R_2=\overset{-}{N}-\overset{\oplus}{C}H_2 \leftrightarrow R_2=\overset{\oplus}{N}=CH_2$$

il est probable qu'en milieu acide cet ion attaque la fonction cétone énolisée suivant le schéma classique ([11]) :




tandis qu'en présence d'amine libre, la fonction cétone n'étant pas énolisée, la fonction phénol oriente seule la réaction




Ce travail est actuellement en cours de développement : nous étudions, en particulier, la préparation de dérivés pluriaminométhylés ainsi que la réactivité des cétones orthophénols.

(*) Séance du 23 mars 1964.

([1]) F. F. Blicke, *Org. Reactions*, 1, 1942, p. 303.

([2]) B. Reichert, *Die Mannich Reaktion*, Springer Verlag, Berlin, 1959.

(3) E. B. KNOTT, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1190.

(4) G. ZIGEUNER et E. WIESENBERGER, *Monatsh.*, 80, 1949, p. 801.

(5) F. C. NOVELLO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1330.

(6) T. OKUDA, *J. pharm. Soc. Jap.*, 76, 1956, p. 1.

(7) J. J. DENTON, H. P. SCHELD, W. B. NEIER, et Mary BROOKFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3792.

(8) Brit. Pat. n° 810.497, 1959; *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 15103 *b*.

(9) E. PROFFT et G. RIETZ, *J. prakt. Chem.*, 11, 1960, p. 94.

(10) D. MOLHO, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1417.

(11) M. JULIA, *Mécanismes électroniques de la Chimie organique*, Gauthier-Villars, Paris, 1961, p. 76.

(*Faculté de Pharmacie de Paris,*
et *École Normale Supérieure, Chaires de Chimie organique.*)

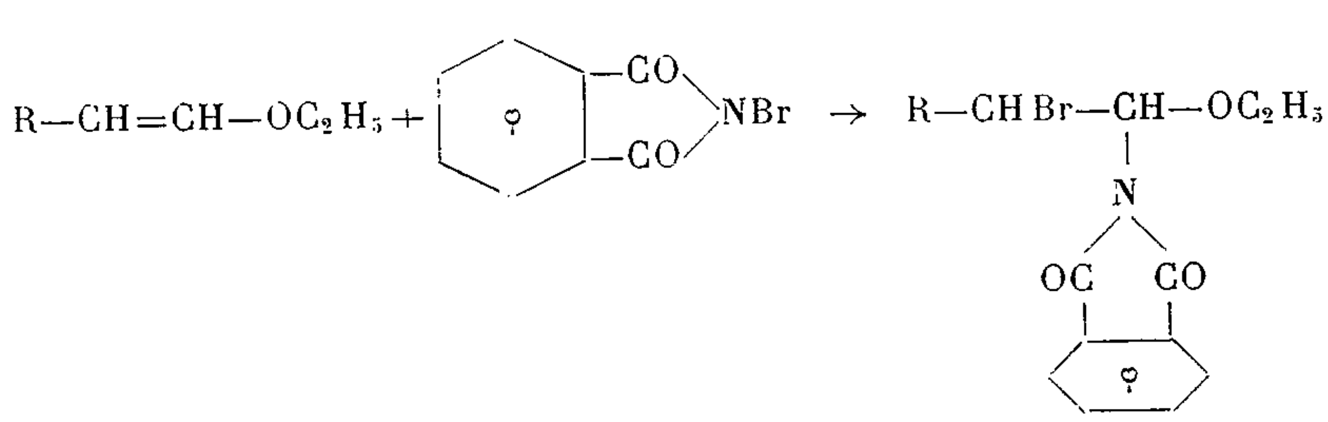
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du N-bromophtalimide sur quelques éther-oxydes α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Traynard** et **Gilbert Peiffer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le N-bromophtalimide s'additionne quantitativement sur la double liaison située en α de la fonction éther-oxyde et conduit ainsi aux bromophtalimidoéthers. Notre étude a porté sur cinq éther-oxydes : le vinyl-éthyl-éther, le vinyl-butyl-éther, le vinyl-isobutyl-éther, l'éthoxy-1 butène-1 et le dihydro-5.6 pyranne.

L'action du N-bromophtalimide sur des carbures éthyléniques [(1), (2), (3)], alléniques (4) et acétyléniques (5) conduit, outre les bromures de substitution normalement attendus, à des imidobromures résultant de la fixation d'une mole de N-bromophtalimide sur la double liaison. Les rendements en imidobromures varient suivant le carbure traité de 10 à 60 %; ces produits sont des matières premières intéressantes pour l'obtention d'aminoalcools.

L'utilisation d'éther-oxydes α-éthyléniques, conduit à une réaction très différente de celle prévue par Wohl (6) et Ziegler (7). Le N-bromophtalimide s'additionne quantitativement sur la double liaison pour donner les bromophtalimidoéthers correspondants. Paul et Tchelitcheff (8) avaient pu additionner le N-bromosuccinimide sur l'éthyl-3 dihydro-5.6 pyranne et avaient obtenu le (bromo-3 éthyl-3 tétrahydropyrannyl-2) -N succinimide; par contre, le produit d'addition du N-bromosuccinimide sur le dihydro-5.6 pyranne n'avait pu être isolé à l'état pur par les auteurs.

La réaction très violente parfois a lieu en l'absence de peroxydes organiques et de rayons ultraviolets. On peut donc supposer que le mécanisme d'addition est ionique. La rupture hétérolytique entre le brome et l'azote est thermodynamiquement possible puisqu'elle ne nécessite que 33 kcal [(9), (10)]; d'autre part, les électronégativités du brome et de l'azote sont légèrement différentes, respectivement 2,8 et 3 [(10), (11)]. L'azote se fixera sur l'atome de carbone porteur de la fonction éther-oxyde qui fait apparaître sur celui-ci une charge positive. La réaction peut donc être écrite ainsi :

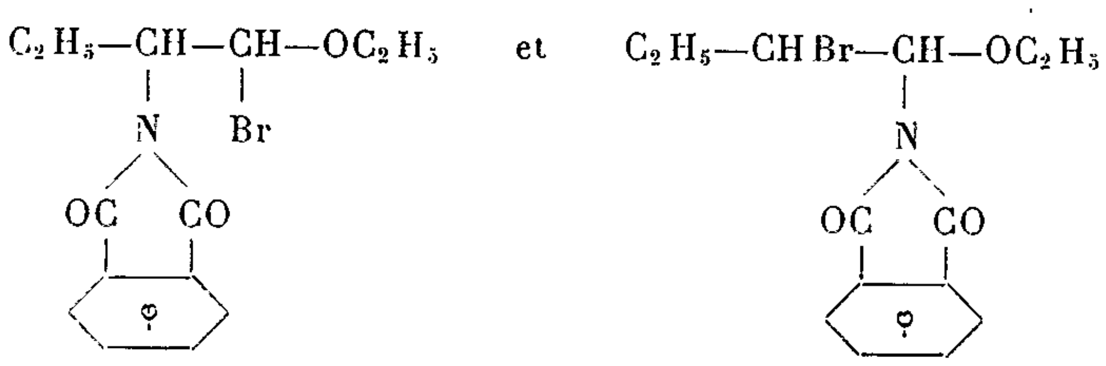



Pour tous les éther-oxydes utilisés, on obtient des produits parfaitement cristallisés, dont les spectres infrarouges présentent les bandes d'absorption

caractéristiques de la fonction éther-oxyde, de la fonction imide et du noyau benzénique.

L'étude de ces produits en résonance magnétique nucléaire confirme la fixation par l'atome d'azote du reste phtalimidyle. La fixation par l'un des atomes d'oxygène entraînerait une dissymétrie électronique du cycle benzénique, et les quatre protons ne seraient plus identiques.

Nous avons obtenu avec l'éthoxy-1 butène-1 deux produits d'addition que nous avons pu séparer par cristallisations successives. Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire ainsi que l'analyse élémentaire de ces deux composés sont en tous points comparables. Nous pensons qu'il s'agit là des deux isomères :



Ce résultat n'a pu être observé avec les autres éthers oxydes.

*Étude expérimentale.* — On place dans un ballon de 2 l équipé d'un système d'agitation, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, une mole de N-bromophtalimide en suspension dans 500 ml de tétrachlorure de carbone sec. Le tout est amené à une température voisine de 50°C, et l'on additionne goutte à goutte l'éther-oxyde (1 mole) de façon à maintenir un léger reflux. La réaction amorcée est violente. La durée de l'addition est d'environ 2 h. Le N-bromophtalimide disparaît progressivement et le milieu devient clair. A la fin de l'addition le peu de phtalimide formé est éliminé par filtration et le tétrachlorure de carbone est chassé sous vide. Le résidu légèrement coloré cristallise lentement à l'air. On procède plus rapidement en ajoutant au produit de l'essence E. Le bromo-phtalimidoéther ainsi obtenu est recristallisé dans de l'hexane. On obtient de beaux cristaux blancs.

Nous avons obtenu :

— le bromo-1 phtalimido-2 éthoxy-1 butane ($C_{14}H_{16}O_3NBr$), F 52°C, N 4,31 (théorie : 4,29), Br 24,06 (théorie : 24,54);

— le bromo-2 phtalimido-1 éthoxy-1 butane ($C_{14}H_{16}O_3NBr$), F 72°C, N 4,25 (théorie : 4,29), Br 24,28 (théorie : 24,54);

— le bromo-2 phtalimido-1 éthoxy-1 éthane ($C_{12}H_{12}O_3NBr$), F 79,5°C, N 4,58 (théorie : 4,70), Br 26,60 (théorie : 26,84);

— le bromo-2 phtalimido-1 butoxy-1 éthane ($C_{14}H_{16}O_3NBr$), F 59,5°C, N 4,26 (théorie : 4,29), Br 25,1 (théorie : 24,54);

— le bromo-2 phtalimido-1 isobutoxy-1 éthane ($C_{14}H_{16}O_3NBr$), F 66°C, N 4,33 (théorie : 4,29), Br 25,5 (théorie : 24,54);

— le bromo-3 phtalimido-2 tétrahydropyranne ($C_{13}H_{12}O_3NBr$), F 148°C, N 4,48 (théorie : 4,52), Br 25,70 (théorie 25,81).

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) J.-C. TRAYNARD, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 63.
(2) G. PEIFFER, *Thèse*, Marseille, octobre 1962.
(3) A. GUILLEMONAT, G. PEIFFER, J.-C. TRAYNARD et A. LÉGER (à paraître *Bull. Soc. Chim.*).
(4) G. PEIFFER, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 540.
(5) G. PEIFFER, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 537.
(6) A. WOHL, *Ber.*, 52, 1919, p. 51.
(7) K. ZIEGLER, A. SPATH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN et H. WINKELMANN, *Ann. Chem.*, 551, 1942, p. 80.
(8) R. PAUL et S. TCHELITCHEFF, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1968.
(9) E. A. BAUDE et E. S. WAIGHT, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1116.
(10) L. PAULING, *The Nature of the chemical bond*, Cornell University Press, New York, 1940.
(11) A. JULG, *Cours de Chimie théorique*, 1re édition, C. P. R., Aix, 1959.

(*Département de Chimie organique*
*de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des thio- et séléno-esters de l'acide orthophosphorique.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier** et **Nguyen Thanh Thuong**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que la triméthylamine réagit en milieu anhydre sur les dérivés trisubstitués des acides « thio » et « séléno » phosphoriques possédant un groupement

$$>P(\rightarrow Y)-OCH_3 \qquad (Y = S \text{ ou } Se)$$

pour donner un sel de tétraméthylammonium. Ce dernier composé réagit avec les halogénures « RX », conduisant aux dérivés trisubstitués de la forme « thiolo ». Si R = $CH_3$, on obtient l'isomère « thiolo » du composé initialement engagé.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les triesters de l'acide orthophosphorique renfermant un groupement « méthyl » réagissaient sur la triméthylamine pour conduire au sel de tétraméthylammonium (II) selon l'équation (*a*) :

$$(a) \qquad \underset{\text{(I)}}{(A)(B)P(=O)-OCH_3} + N(CH_3)_3 \rightarrow \underset{\text{(II)}}{(A)(B)P(=O)-\bar{O}/\overset{+}{N}(CH_3)_4}$$

Cette réaction a fait l'objet d'une étude théorique dont les premiers résultats ont été publiés ([2]).

Nous avons également montré ([3]) que le sel de tétraméthylammonium (II) pouvait être engagé dans une réaction de double décomposition selon l'équation (*b*) :

$$(b) \qquad (A)(B)P(=O)-\bar{O}/\overset{+}{N}(CH_3)_4 + XR \rightarrow (A)(B)P(=O)-OR + \bar{X}/\overset{+}{N}(CH_3)_4$$

Si l'on effectue successivement ces deux réactions (*a*) et (*b*), on remplace un radical « méthyle » par un groupement « R » simple ou complexe.

Dans cette Note, nous étudierons l'action de la triméthylamine sur les composés (III) et (IV) :

$$\underset{\text{(III)}}{(CH_3O)_3P(S)} \qquad \underset{\text{(IV)}}{(CH_3O)_3P(Se)}$$

et indiquerons la structure et quelques constantes des dérivés résultant de l'action d'halogénures (RX) sur les sels de tétraméthylammonium obtenus.

*Action de la triméthylamine sur les composés* (III) *ou* (IV). — Si l'on fait réagir à température ordinaire un composé du type (III) (1 mole) sur la

triméthylamine en excès (2 moles) en solution dans l'acétone anhydre, on recueille après 48 h de contact, un précipité abondant.

L'analyse élémentaire de ce composé, très soluble dans l'eau, conduit à lui attribuer l'une ou l'autre des deux formules (V) ou (VI) :

$$(CH_3O)_2\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{P}-\bar{O}/\overset{+}{N}(CH_3)_4 \quad \text{(V)} \qquad\qquad (CH_3O)_2\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-\bar{S}/\overset{+}{N}(CH_3)_4 \quad \text{(VI)}$$

L'examen des spectres R. M. N. et infrarouge montre que les deux formes (V) et (VI) coexistent concurremment.

De même, l'action de la triméthylamine sur le triméthylsélénophosphate (IV), conduit à un mélange de sels de tétraméthylammonium.

*Action des halogénures* « RX » *sur les sels de tétraméthylammonium* (V) *et* (VI). — Si l'on fait agir un halogénure (RX) sur un sel de tétraméthylammonium (V) et (VI) en milieu anhydre (chloroforme, benzène, etc.), on obtient, avec d'excellents rendements, le dérivé trisubstitué correspondant selon l'équation (*c*) :

$$(c)\qquad \left\{\begin{matrix} (CH_3O)_2\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{P}-\bar{O}/\overset{+}{N}(CH_3)_4 \\ \\ (CH_3O)_2\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-\bar{S}/\overset{+}{N}(CH_3)_4 \end{matrix}\right\} + RX \rightarrow \left\{\begin{matrix} (CH_3O)_2\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{P}-OR \\ \text{(III)} \\ (R = CH_3) \\ (CH_3O)_2\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-SR \\ \text{(VII)} \\ (R = CH_3) \end{matrix}\right.$$

Dans le cas où $R = CH_3$, on pourrait, soit revenir au composé initial (III), soit obtenir son isomère (VII).

L'expérience montre qu'on obtient un composé ayant la même composition centésimale que (III) mais ne présentant pas les mêmes caractères physiques (indice de réfraction, point d'ébullition, etc.). C'est donc l'isomère (VII) qui se forme.

Le spectre R. M. N. confirme cette structure. En effet, le doublet de « $CH_3O$ » et celui de « $CH_3S$ » se distinguent facilement. L'un ($CH_3O$) étant situé aux environs de $3{,}8.10^{-6}$, l'autre ($CH_3S$) se trouvant au voisinage de $2{,}3.10^{-6}$. Le rapport des surfaces de ces doublets est égal à 2.

Ces deux réactions permettent de passer des dérivés de la forme « thiono » (III) aux dérivés de la forme « thiolo » (VII) de façon très commode.

On peut aussi obtenir une autre série de composés « thiolo » suivant la nature du groupement « R ».

Le tableau ci-après donne le point d'ébullition et l'indice de réfraction de quelques composés préparés par cette méthode.

$$(CH_3O)_2\underset{\underset{Y}{\parallel}}{P}-Y'R$$

| R. | Y. | Y'. | É (°C/mm Hg). | $n_{20}^{D}$. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$.................... | S | O | $77/_{16}$ | 1,4445 | 90 |
| $CH_3$.................... | O | S | $102/_{15}$ | 1,460 | 80 |
| $CH_2-CH_2-Cl$.......... | O | S | $92/_{0,1}$ | – | 67 |
| $CH_2-CO-CH_3$......... | O | S | $109\text{-}110/_{0,05}$ | – | 50 |
| $CH_2-CO_2-C_2H_5$........ | O | S | $86/_{0,05}$ | 1,4679 | 80 |
| $CH(CO_2-C_2H_5)_2$....... | O | S | $132/_{0,05}$ | 1,464 | 80 |
| $CH_2-CO-N\langle\rangle O$.... | O | S | Indistillable | – | 80 |
| $CH_3$.................... | Se | O | $79\text{-}80/_{16}$ | 1,487 | 88 |
| $CH_3$.................... | O | Se | $107/_{15}$ | 1,496 | 83 |
| $CH_2-CH_2-Cl$.......... | O | Se | $105/_{0,05}$ | – | 65 |
| $CH_2-CO-N\langle\rangle O$.... | O | Se | Indistillable | – | 76 |

Tous les thio- ou séléno-esters décrits ci-dessus ont été obtenus par action d'un bromure (RBr), sur les sels de tétraméthylammonium résultant de l'action de la triméthylamine, soit sur le thiophosphate de triméthyl (VIII), soit sur le sélénophosphate de triméthyl (IX) obtenus l'un et l'autre par addition du soufre ou du sélénium sur le phosphite de triméthyl (X).

$$\underset{(VIII)}{(CH_3O)_3P\rightarrow S} \qquad \underset{(IX)}{(CH_3O)_3P\rightarrow Se} \qquad \underset{(X)}{(CH_3O)_3P}$$

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) P. Chabrier et M. Selim, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.

(2) P. Chabrier, N. T. Thuong et Mlles C. Clergue et E. Larruat, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2846.

(3) J. Cheymol, P. Chabrier et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2451.

(*Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris, C. N. R. S.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la gélivation des calcaires et la genèse des grèzes litées.* Note (*) de M. **Roland Souchez**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Nous avons pu, grâce à une série d'observations faites aux environs de Verdun, préciser certaines questions relatives aux grèzes litées. Dans l'élaboration d'un tel dépôt de pente, il convient de dissocier le problème de la genèse des débris de celui du déplacement et du litage et de replacer l'ensemble dans le cadre de l'évolution morphologique du versant considéré.

Au Sud de Belrupt-en-Verdunois et au Nord de la route nationale n° 3 de Paris à Metz, une belle carrière échancre le versant d'un petit affluent de rive droite de la Meuse. En observant les diverses parois de cette « sablière » on peut reconstituer la succession suivante de la base (1) jusqu'au sommet (6) :

6. 30 cm de sol brun à base légèrement irrégulière;
5. 1 m de grèze litée très caractéristique;
4. 70 cm de plaquettes calcaires enchevêtrées à arêtes vives;
3. 50 cm de cailloutis calcaires émoussés noyés dans un ensemble argilo-limoneux de couleur rouge foncé. Les cailloux eux-mêmes sont rosés;
2. 1 m de plaquettes calcaires enchevêtrées à arêtes vives;
1. à la base, 3 m de grèze litée visible très caractéristique.

La grèze litée constituant les horizons 1 et 5 se présente sous la forme d'une alternance de lits grossiers (calibre maximal des débris : 1 à 1,5 cm) et de lits fins (calibre maximal des débris : 2 à 3 mm) se juxtaposant sur la verticale. L'épaisseur des lits est de l'ordre de 3 à 5 cm. La matrice argilo-limoneuse est toujours faible.

Comment interpréter une telle succession ? Les deux horizons de grèze litée (1 et 5) représentent des formations de deux périodes froides différentes. L'horizon rouge n° 3 est un paléosol qui s'est édifié sous un climat plus chaud que l'actuel. Les plaquettes calcaires constituant les horizons 2 et 4 indiquent une macrogélivation importante.

L'histoire du dépôt peut être reconstituée. Les grèzes litées de base dateraient du Riss. Le climat devenant moins froid, la gélivation des calcaires n'a plus abouti à la constitution de petits fragments mais à la création de plaquettes de macrogélivation. A l'Inter Riss-Würm la partie supérieure de cet horizon à plaquettes s'est altérée et a donné le paléosol 3. Le climat s'est ensuite refroidi. Des plaquettes calcaires ont à nouveau été formées et se sont déplacées recouvrant le paléosol 3. Du maximum du Würm daterait la grèze litée supérieure. Mais alors pourquoi n'y-a-t-il pas de plaquettes calcaires tardiglaciaires ? Nous comprendrons ce fait un peu plus loin.

Cette observation montre qu'il convient de ne pas schématiser la notion qu'à un gel plus rigoureux correspond la macrogélivation et que de grandes quantités de produits fins sont produites par un gel doux. Ici la macrogélivation correspond, semble-t-il, à un climat plus doux que celui dans lequel se sont constituées les grèzes litées.

En Verdunois la microgélivation des calcaires aboutissant aux débris constitutifs des grèzes aurait exigé un climat très froid. Ce fait peut s'expliquer en constatant que la microporosité des calcaires coralliens des Hauts de Meuse aux environs de Belrupt est assez forte : entre 6 et 9 % pour les échantillons examinés. Dès lors des surfusions accusées ont pu se présenter dans les pores les plus fins. Le gel direct de cette eau surfondue dans les micropores sous une température assez basse semble avoir joué ici un rôle plus important que le phénomène de croissance des cristaux de glace, conséquence de la différence de tension de vapeur saturante entre la glace et l'eau surfondue. Lorsque le climat devenait plus doux, le gel direct dans les micropores n'était plus possible.

Des études précises devront être réalisées pour montrer dans quelles conditions lithologiques le changement d'état de l'eau dans les micropores à température fort basse joue un rôle plus important, pour la microgélivation, que la pression de cristallisation exercée par des cristaux de glace en croissance qui peut s'effectuer sous des températures à peine négatives.

Si la genèse des débris a exigé un climat assez froid, il n'en est pas de même du litage qui n'a pas de signification climatique précise.

Y. Guillien a développé récemment ([1]) une « Monographie d'une paroi de sablière ». La carrière de Belrupt permet de faire quelques observations précises qui complètent celles qu'on peut trouver dans cet intéressant article.

On peut également observer à Belrupt, au pied du tail (abrupt créé artificiellement par l'exploitation) une frange d'éboulis à profil rectiligne, de pente approximative de 35°. Ces éboulis sont entaillés par des rigoles de ruissellement distantes l'une de l'autre d'au moins 2 à 3 m. Au débouché des rigoles, sur le plancher de l'exploitation, des cônes d'accumulation de ruissellement à profil plutôt bosselé ont pris naissance. Il s'agit d'une seconde zone d'accumulation dont la pente est beaucoup plus faible que celle des éboulis (une dizaine de degrés).

Or, en procédant à des coupes dans ces deux zones d'accumulation, nous avons eu la surprise de constater un parfait litage. Des lits grossiers et des lits fins, épais de 3 à 5 cm chacun se succèdent rigoureusement sur la verticale. L'analyse granulométrique des lits grossiers et des lits fins ne révèle pas de différence essentielle entre les deux dépôts et la similitude avec les lits correspondants de la grèze faisant office de roche mère est également frappante. Seule nuance : les lits grossiers des éboulis ont une majorité de gravillons parallèles à la pente ce qui n'est pas le cas des lits

grossiers des petits cônes d'accumulation de ruissellement. Les plans de stratification de la grèze formant le tail et ceux des zones d'accumulation récentes peuvent être en certains endroits de l'exploitation presque perpendiculaires, ce qui montre de manière irréfutable que le litage peut se produire actuellement à partir d'une grèze mère juxtaposant des éléments appartenant à deux ensembles granulométriques différents.

Si, par conséquent, les débris constituant les grèzes sont d'origine périglaciaire, le litage n'a pas de signification climatique précise. Ces observations montrent également qu'il peut exister différents types de grèzes litées, où la part du ruissellement peut varier considérablement.

De quelle manière s'est effectuée l'évolution des versants à grèze en Verdunois ? Nous avons interprété, dans une publication précédente [*cf.* (2)] résumant nos idées sur l'évolution des versants, les grands dépôts de grèzes visibles en Verdunois comme des secteurs d'accumulation de versant dont le secteur d'ablation a été réduit à un point par suite d'un ennoyage progressif. Seule manière de concilier l'observation avec la notion qu'un secteur d'ablation doit nécessairement être en pente plus forte qu'un secteur d'accumulation. Nous n'y revenons pas et nous renvoyons le lecteur intéressé à notre article (2).

Nous avons eu la chance de trouver en bordure de la Meuse au Sud d'Haudainville un versant entaillé par une carrière qui nous montre un secteur d'accumulation de grèze n'ayant pas ennoyé complètement le versant et laissant subsister un secteur d'ablation en pente plus forte. Or, nous trouvons au-dessus de la grèze, qui date ici du Würm, un horizon de plaquettes calcaires peu épais qui épouse exactement la forme du versant. Au Tardiglaciaire la macrogélivation a affecté la roche du secteur d'ablation; les plaquettes ainsi créées ont migré vers le bas fossilisant la grèze. Ceci nous permet de comprendre qu'à Belrupt un ennoyage total réalisé au Würm a eu pour conséquence une protection efficace de la roche vis-à-vis de la macrogélivation tardiglaciaire et finalement l'absence d'horizon à plaquettes sur la grèze würmienne.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) Y. GUILLIEN, *Monographie d'une paroi de sablière* (*Zeitschrift für Geomorphologie*, 1960, Supplément consacré à la morphologie des versants, p. 140 à 155).

(2) R. SOUCHEZ, *Évolution des versants et théorie de la plasticité* (*Revue belge de Géographie*, 1963, p. 8 à 94).

(*Institut de Géographie de l'Université de Bruxelles.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les* Pliopithecus *de Sansan (Gers)*. Note (*)
de MM. **Frédéric-Marie Bergounioux** et **Fernand Crouzel**,
présentée par M. Jean Piveteau.

Des découvertes récentes à Sansan ont permis d'attribuer tous les Pliopithèques de ce gisement à une seule espèce : *Pl. antiquus* Bainville à laquelle on peut adjoindre une variété *auscitanensis*.

La remise en exploitation du gisement de Sansan, effectuée à partir de 1961, nous a permis de découvrir une molaire (été 1961), puis un fragment de mandibule de Pliopithèque (été 1963).

1° La dent. — C'est un germe de $M_1$ inférieure gauche. Elle correspond à un individu très jeune, car elle n'a pas de racines et l'usure du sommet des cuspides est à peine commencée. Sur la face labiale, l'émail de l'hypoconide a été superficiellement brisé. Plus étroite à l'avant qu'à l'arrière, la molaire est arrondie sur la face mésiale, sub-rectangulaire à la face dorsale. Les cuspides externes sont légèrement décalées vers l'avant. Une fossette en forme de V se situe entre la muraille externe et deux éperons dont l'un descend de l'hypoconide et l'autre qui, partant de la crête proto-métaconide, se dirige vers le fond de la fosse talonide. L'hypoconulide est très proche de l'hypoconide; la fosse postérieure est nette, mais petite. Le cingulum externe est large et continu. L'émail n'est pas chagriné, mais marqué de plis nombreux et arrondis.

2° *Le fragment de mandibule.* — Trouvé lors de la campagne de 1963, ce fragment représente une partie de la mandibule gauche avec trois dents en place, sans doute $P_4$, $M_1$, $M_2$. Les racines sont toujours déjetées vers l'arrière et affectent la forme d'un étrier, avec un rétrécissement à la base. Les couronnes sont peu usées. $P_4$ : La couronne est plus longue que large, contrairement à la dent correspondante de la mâchoire-type de Sansan. Les deux cuspides antérieures sont reliées par deux arêtes dont l'une est convexe vers l'avant. La fossette antérieure n'est donc pas ouverte vers l'avant, comme chez les autres Pliopithèques. Le talonide étroit est séparé de la cuspide qui le surmonte. $M_1$, $M_2$ : Elles présentent des caractères communs : contour de la couronne à allure de parallélogramme, par décalage des cuspides labiales. Elles sont relativement étroites par rapport aux dents des Pliopithèques connus. Il y a un petit mésostylide; l'hypoconulide est près de l'hypoconide dont il est séparé par une arête large et continue. La fovea postérieure n'est pas bien délimitée et elle se confond avec la fosse talonide : $M_1$ est plus étroite que le type de Sansan; elle n'a pas de cingulum externe. $M_2$ est très étroite ($I = 125$ pour $I = 103$ chez le type). La petite fosse triangulaire commune à tous les Pliopithèques est nettement dessinée.

SYSTÉMATIQUE. — Nous nous trouvons désormais en présence de cinq échantillons de Pliopithèques en provenance du même gisement de Sansan, si l'on tient compte des découvertes anciennes :

*Sansan I.* — Mandibule trouvée par Lartet, en 1835 et qui est devenue le type de l'espèce : *Pliopithecus antiquus* Blainville, 1840. La pièce est complète, sauf les branches montantes. Pour nous en tenir aux molaires, $M_1$ est plus large à l'arrière et ses contours sont arrondis. Les cuspides externes sont décalées par rapport aux internes. La fovea antérieure est peu importante. Il y a une crête hypoconulide-entoconide. $M_2$ a la même forme que la précédente et ses caractères sont identiques. Le cingulum est complet. $M_3$ est plus allongée et plus étroite à l'arrière. Le talonide est légèrement déporté vers l'intérieur. Le cingulum est continu. La fovea postérieure est ample.

*Sansan II.* — Hémi-mandibule gauche trouvée par Lartet en 1837. Elle porte encore quatre dents dont la première $P_4$ est brisée. Il s'agit d'un individu plus petit et plus gracile que Sansan I.

*Sansan III.* — Partie antérieure d'une hémi-mandibule droite d'un individu (femelle ?) sénile. Les dents sont très usées. $P_3$ est arasée; $P_4$ est losangique et les cuspides antérieures sont arasées; $M_1$ est aussi très usée et brisée en trois morceaux.

Travaillant sur ces seuls échantillons J. Hurzeler (1954) avait proposé les conclusions suivantes :

*Sansan I* est le type de l'espèce *Pl. antiquus. Sansan II* est le type d'une seconde espèce : petites dimensions, étroitesse relative des dents et forme plus régulière de l'arrière de $M_3$. Devant la pénurie de renseignements, l'auteur l'a provisoirement nommé : *Pliopithecus* sp. *Sansan III*, très usée, n'a pas été classée (1).

Il convient d'ajouter à cette liste les dents que nous avons décrites.

*Sansan IV.* — Ce germe dentaire peut être logiquement rattaché à l'espèce *Pliopithecus antiquus*, dans la limite des variations individuelles. Enfin *Sansan V* présente un certain nombre de caractères particuliers beaucoup plus importants que ceux qui viennent d'être signalés : les dents sont de petites dimensions et toujours très étroites. La prémolaire a une fosse antérieure complètement close. La fosse talonide des molaires est simplifiée; l'hypoconulide et l'hypoconide ne sont pas séparés et sans relation avec l'entoconide. Le cingulum interne est réduit.

Si l'on s'en tient aux critères qui ont été employés, il faut créer pour ce fragment une troisième espèce. On en vient donc à ce fait apparemment paradoxal de distribuer cinq fragments de mâchoires en trois espèces différentes. Dans de telles conditions, il nous a paru logique d'étudier les variations individuelles des Gibbons actuels qui sont, parmi les Primates, ceux qui se rapprochent le plus des singes de Sansan. Dans le service de Zoologie du Muséum de Paris, nous avons pu observer les mâchoires

de 25 gibbons qui se répartissent en deux espèces, originaires de Bornéo : *Hylobates Lar hoolock* Harlan et *H. concolor* Harlan. Les molaires présentent de très larges variations dans leurs dimensions (16 à 40 % pour les longueurs, 16 à 24 % pour les largeurs, 7 à 32 % pour les indices), rapportés aux dimensions moyennes des séries.

Il y a généralement cinq cuspides sur les molaires, mais sur une $M_3$ il n'y en a que quatre; sur d'autres dents, on en compte six. L'hypoconulide n'a pas une position fixe par rapport à l'hypoconide. La fovea postérieure est profonde chez 12 % des individus, nette chez 33 %, réduite chez 30 %, absente chez 25 %.

Le polymorphisme sexuel accuse peu de différences. L'arc dentaire $P_3$ à $M_3$ mesuré sur sept mâles adultes varie de 28 à 37 mm (moyenne : 31,6); sur trois femelles adultes les variations sont à 27 à 29,5 mm (moyenne : 28,5). Quant aux canines, elles sont de même hauteur chez les deux sexes, mais, massives chez les mâles, elles sont plus acérées chez les femelles.

Conclusion. — Toutes les variations qui ont servi à différencier les espèces de Pliopithèques se retrouvent chez le Gibbon à titre de variations individuelles. Il semble donc logique de penser qu'au Miocène de telles différences ont dû exister chez les individus d'un même groupe spécifique.

Sansan I et Sansan II nous paraissent donc appartenir à la même espèce. Les caractères de Sansan V restent toutefois assez originaux; certains peuvent être considérés comme progressifs (étroitesse des dents, place de l'hypoconulide, faible cingulum), d'autres seraient, sans doute, régressifs (fermeture de la fovea antérieure sur $P_4$, faiblesse de l'hypoconulide sur les molaires).

Il nous paraît légitime, au moins à titre provisoire, de considérer cet individu comme le représentant d'une variété à l'intérieur d'une espèce polymorphe : *Pliopithecus antiquus*, var. *auscitanensis*.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) *Ann. Paléont.*, 40, p. 40-44.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut Catholique de Toulouse.*)

## *ERRATUM.*

(*Comptes rendus* du 24 février 1964.)

Note présentée le 17 février 1964, de M. *Georges Deflandre*, Sur la conservation de pollens et de spores dans des silex oligocènes de Haute-Provence :

Page 2372, après ligne 17, *intercaler* : (7) *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 69, 1935, p. 217 et *numéroter* (8) et (9) les deux références suivantes.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la déficience en manganèse de l'*Aspergillus niger *sur quelques synthèses.* Note de

MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le manganèse qui est globalement nécessaire à la synthèse du thalle de l'*Aspergillus niger* et à la formation des spores, intervient au niveau de l'aconitase en proportions relativement importantes et est nécessaire à la synthèse de la cystéine mais à des taux extrêmement faibles, moins de 2 µg par litre de milieu.

Depuis les premières recherches de Gabriel Bertrand sur l'*Aspergillus niger* et sa démonstration en 1912 de la nécessité du manganèse pour la croissance de ce champignon inférieur (1), peu de renseignements ont été publiés. Or étant donné la simplicité relative des cycles biochimiques connus de ce végétal, il y aurait intérêt à connaître les systèmes enzymatiques où le manganèse intervient, ouvrant ainsi la voie à la connaissance des mangano-enzymes chez les autres organismes vivants. La recherche des perturbations métaboliques entraînées par une déficience en manganèse représente une première étape dans la recherche des systèmes enzymatiques affectés. C'est ainsi que nous avons pu démontrer d'abord que le manganèse intervient dans l'utilisation de l'acide citrique par l'*Aspergillus niger* (2) puis, que cet oligo-élément intervient en particulier au niveau de l'aconitase (3), mais il reste assez vraisemblable qu'il ait d'autres fonctions. Toutefois, d'après nos expériences, il semble que les besoins en manganèse relatifs à ces autres fonctions ne pouvaient qu'être très faibles. On se trouverait donc dans une situation analogue à celle que nous avons déjà observée pour le zinc où une faible déficience suffit pour diminuer considérablement le taux en tryptophane (4), alors qu'il faut réaliser un milieu très pauvre en zinc pour constater un effet sur la synthèse de la tyrosine et de la phénylalanine (5). Effectivement il nous a fallu réaliser en toute certitude des milieux renfermant au plus 2 µg de manganèse par litre, ce qui est très difficile à obtenir en pratique, pour pouvoir oberver des diminutions de divers métabolismes et ce d'autant plus qu'au cours de cette étude l'un de nous s'est aperçu que l'aluminium devait lui aussi être considéré comme oligo-élément dynamique pour l'*Aspergillus niger* (6) et qu'en cas de déficience en aluminium les besoins en manganèse sont plus élevés, faussant ainsi les résultats. Comme auparavant nous avons utilisé une souche d'origine sauvage, conservée sur milieu gélosé et cultivée en milieu liquide non agité (7) à 34°. La technique de purification et de fabrication du milieu de culture est la suivante : matériel de silice transparente très pure et eau distillée après déminéralisation, dans un appareil étamé. Le saccharose (5 %) et le nitrate de sodium servant de source d'azote (4,06 par litre) sont

alcalinisés par de l'ammoniaque et additionnés d'un excès de chaux. Après repos d'environ 10 h, on chasse l'ammoniaque par ébullition. Après filtration de l'excès de chaux, le calcium est précipité par saturation avec du gaz carbonique. Puis le restant du calcium est précipité par du phosphate bipotassique employé sans excès, réalisant ainsi pour ce dernier stade la technique déjà suivie par Gabriel Bertrand ([8]). Après filtration, le milieu est complété par addition par litre de 350 mg de $HK_2PO_4$; 250 mg de $Mg\,SO_4$, $7H_2O$; acidifié à pH 6,3 avec de l'acide sulfurique pur, puis on ajoute par litre sous forme de sels : fer 250 µg, zinc 250 µg, cuivre 50 µg, molybdène 20 µg et aluminium 20 µg ([9]). Après stérilisation et contrôle du pH, la culture est ensemencée à raison de $10^5$ spores environ pour 100 ml mis dans une fiole conique de silice transparente de 1 l. Pour les témoins on ajoute 25 µg de manganèse par litre. Le contrôle analytique du manganèse restant dans le milieu est fait suivant l'ultramicrométhode de Bolton et coll. modifiée ([10]). En partant de 100 ml de milieu, il est ainsi possible de doser aussi peu que 0,5 µg de manganèse par litre. On retrouve les différences déjà signalées au début de cette Note entre les cultures faites sur milieu purifié et sur milieu purifié additionné de manganèse, c'est-à-dire non sporulation, accumulation d'acide citrique dans le milieu et légère diminution de poids ([11]) qui va en s'accentuant par rapport aux témoins. La croissance est ralentie, mais de toute façon le poids sec maximal du thalle n'atteint pas celui des témoins. A quoi est due cette différence de poids sec ? à la non assimilation de l'acide citrique ou bien s'y ajoute-t-il un métabolisme perturbé ? Comme l'accumulation d'acide citrique peut être réalisée sans variation notable du poids sec ([2]), nous avons étudié les variations de taux des acides nucléiques et des protéines globales [pour le dosage, voir ([12])], ainsi que celle de la cystéine dosée suivant ([13]), les expériences préliminaires nous ayant laissé penser que le manganèse pouvait intervenir dans la synthèse de cet aminoacide essentiel.

D'une expérience à l'autre les résultats sont comparables, aussi ne donnerons-nous à titre d'exemple que l'une d'entre elles, sur les huit que nous avons réalisées et où il restait entre 1 et 2 µg de manganèse par litre.

| Heures de culture. | pH. | | Par culture (en mg). Poids sec du thalle. | | Protéines. | | « RNA ». | | « DNA ». | | Cystéine. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | T. | C. | T. | C. | T. | C. | T. | C. | T. | C. | T. | C. |
| 49 ..... | 4,0 | 3,95 | 160 | 129 | 19,1 | 20,8 | 1,9 | 1,4 | 1,5 | 1,14 | 2,5 | 3,0 |
| 66 ..... | 3,7 | 2,6 | 1 570 | 1 245 | 230 | 182 | 25,4 | 14,2 | 9,7 | 6,2 | 31,8 | 30,7 |
| 90 ..... | 2,9 | 2,15 | 2 240 | 1 790 | 187 | 169 | 26,5 | 18 | 14,3 | 11,7 | 32,3 | 15 |
| 124 ..... | 3,7 | 2,10 | 2 230 | 1 950 | 211 | 171 | 26,5 | 17,7 | 10,5 | 10,9 | 33 | 26,1 |
| 149 ..... | 4,25 | 2,5 | 1 980 | 2 125 | 213 | 143 | 18,5 | 20,6 | 12,5 | 15,7 | 28 | 19,8 |

L'interprétation de ces nombres est assez facile surtout si l'on fait les graphiques correspondants, en effet pour le témoin, vers la 90e heure il y a variation normale du métabolisme, le saccharose du milieu étant entièrement utilisé, le thalle brûle alors ses réserves, la synthèse protéinique devient plus faible que sa destruction. Il est probable que ce dernier phénomène est physiologique, car on le retrouve pour les cultures déficientes en manganèse. Ensuite une partie du thalle se lyse et le nouveau thalle pousse en utilisant les déchets et les éléments minéraux libérés. Cette culture reste assez limitée pour le thalle témoin, mais est plus important pour le thalle carencé en manganèse qui peut alors utiliser le sucre restant dans le milieu. Mais la majeure partie du manganèse restant bloqué, les effets de la déficience en cet oligo-élément s'accentuent et mettent en évidence le fait que le manganèse intervient dans la synthèse de la cystéine dont la quantité absolue et le taux dans les protéines diminue. Mais ces expériences prouvent que le manganèse nécessaire à cette synthèse est en quantité extrêmement faible. Il se peut que le manganèse intervienne dans d'autres systèmes enzymatiques, mais son action au niveau de l'aconitase ([3]) et sur la cystéine peuvent déjà suffire à expliquer la diminution de synthèse globale de protéines, des substances non protéiniques et des acides nucléiques. Si le manganèse intervient dans d'autres types de synthèse chez l'*Aspergillus niger*, c'est nécessairement à des taux extrêmement faibles, inférieurs au microgramme par litre de milieu de culture.

([1]) G. Bertrand, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 616 et *Bull. Soc. chim.*, 11, 1912, p. 400.
([2]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1877.
([3]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4381.
([4]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2237.
([5]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 799.
([6]) D. Bertrand, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3057.
([7]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1342.
([8]) G. Bertrand, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 616.
([9]) D. Bertrand, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3057.
([10]) D. Bertrand, *Les méthodes chimiques de dosage des oligo-éléments, usages biologiques* (*Cahiers techniques du C.N.C.E.R.N.A.*, C. N. R. S., 1963, p. A 49).
([11]) Les sels et réactifs ajoutés après purification pour compléter le milieu et ajuster son pH renferment un peu de manganèse et bien qu'il y en a toujours de l'ordre de 1 μg/l et pour que la diminution de poids soit très accentuée dès le début, il faut qu'il y en ait au plus de l'ordre de 0,5 μg.
([12]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2613.
([13]) M. X. Sullivan, W. C. Hess et W. H. Howard, *J. Biol. Chem.*, 145, 1942, p. 621.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation spontanée de feuilles anormales scyphiées dans les inflorescences de l'*Heracleum Sphondylium *Tournf. et du* Carpinus Betulus *L.* Note (*) de M. **Pierre Dupuy**, présentée par M. René Souèges.

Les feuilles anormales scyphiées peuvent apparaître dans le feuillage, aussi bien à la suite d'un excès que d'un défaut de croissance. Les nouvelles anomalies, décrites chez l'*Heracleum Sphondylium* Tournf. et chez le *Carpinus Betulus* L. appartiennent à cette dernière catégorie.

Vuillemin [1] a décrit la formation de feuilles plates bifaciales à partir d'ébauches à symétrie radiale où la partie postérieure de l'ébauche se développe beaucoup plus vite que la partie antérieure (*fig.* 1 A). Lorsque la croissance est perturbée l'ensemble peut se développer conduisant aux feuilles en cornet, scyphiées ou même peltées (*fig.* 1 B), la perturbation pouvant être due aussi bien à un excès de croissance (scyphies hyperplasiques) qu'à un défaut (scyphies hypoplasiques).

Des feuilles scyphiées formées au cours d'une croissance particulièrement vigoureuse, sur des rejets dans les taillis, ont été décrites chez l'*Ulmus campestris* L. (*fig.* 6) ou le *Corylus Avellana* L. (*fig.* 5). Nous en avons récolté aussi chez le *Trifolium repens* L. dans des prairies artificielles humides où la vigueur de la pousse produisait de nombreuses feuilles à quatre ou cinq folioles dont certaines étaient en cornet (*fig.* 2).

Des scyphies dues à un défaut de croissance ont été décrites sur des Rosiers malingres [2] ou parmi les premières feuilles de *Vicia Faba* L. (*fig.* 3). Dans ce dernier cas, la scyphie constituait une forme intermédiaire entre la foliole terminale des premières feuilles trifoliées et le mucron qui termine les feuilles paripennées ultérieures. A ces exemples, nous ajouterons le cas de la première feuille qui se forme à la base des rameaux ordinaires de l'*Ulmus campestris* se présentant parfois de taille très réduite, scyphiée et précocement caduque (*fig.* 4).

Légendes des Figures 1 a 8.

Fig. 1. — Mécanisme de formation de feuilles : bifaciale (A) et peltée (B), à partir d'une ébauche unifaciale, d'après Vuillemin.

Fig. 2. — Trèfle « à quatre feuilles » dont une foliole surnuméraire est scyphiée (réduit).

Fig. 3. — Feuille de *Vicia Faba* L. terminée par une foliole surnuméraire scyphiée.

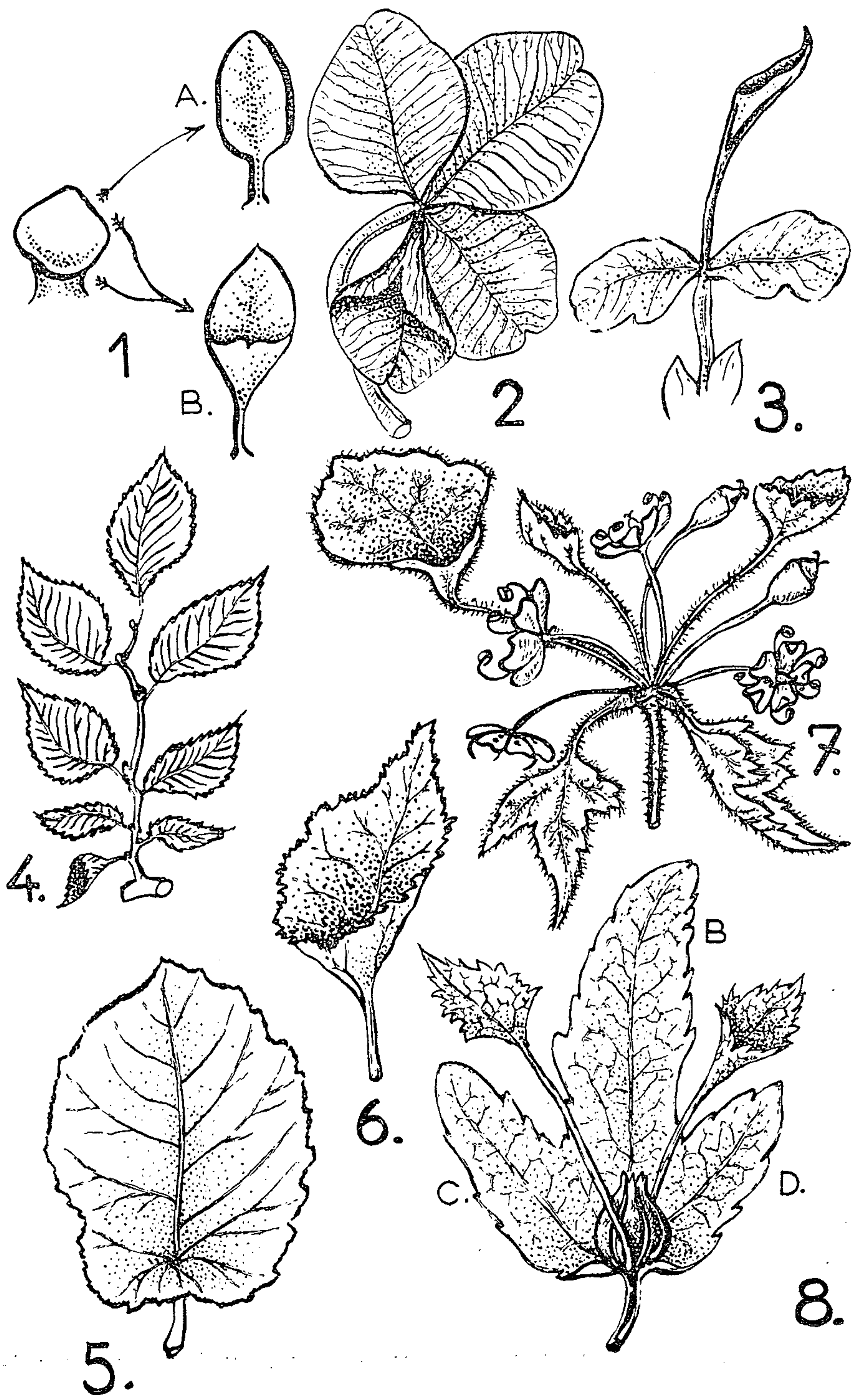
Fig. 4. — *Ulmus campestris* L. rameau dont la première feuille, très petite, est scyphiée.

Fig. 5. — Feuille peltée de *Corylus Avellana* L.

Fig. 6. — Feuille scyphiée de l'*Ulmus campestris* L., apparue sur un rejet, dans un taillis. (L'échelle est la même que pour la figure 4; réduction : un tiers.)

Fig. 7. — Une partie de l'inflorescence de l'*Heracleum Sphondylium* Tournf. présentant quelques bractées scyphiées.

Fig. 8. — Inflorescence de *Carpinus Betulus* L. où sont apparues deux préfeuilles surnuméraires scyphiées. (B, bractée; C et D, préfeuilles.)


A.
1
B.
2
3.
4.
7.
6.
B
5.
C.
D.
8.

Il se forme des feuilles en cornet du même type dans les inflorescences virescentes de l'*Heracleum Sphondylium* Tournf., où elles proviennent d'un développement anormal des bractées des involucelles dans les ombellules (*fig.* 7). Elles sont accompagnées de petites feuilles simples bifaciales.

Chez le *Carpinus Betulus* L. la fleur femelle est normalement insérée à la base d'une pièce triple résultant de la soudure des deux préfeuilles (C et D, *fig.* 8) à la bractée (B, *fig.* 8). Il se forme de temps à autre, deux préfeuilles surnuméraires insérées à la base de la fleur, en position opposée-décussée par rapport aux préfeuilles normales. Elles sont presque toujours scyphiées (*fig.* 8).

Ces feuilles en cornet possèdent des caractères morphologiques communs : leurs limbes sont relativement moins développés que chez les feuilles plates bifaciales; par contre, leurs pétioles sont particulièrement allongés et présentent toujours une structure unifaciale.

Au point de vue anatomique, bien que la disposition des faisceaux présente toujours une symétrie radiale dans les pétioles de toutes les feuilles scyphiées, il existe des différences qui sont en rapport avec la taille des pièces. Chez les plus grandes, le système cribrovasculaire est disposé en cercle, le liber étant à l'extérieur et le bois à l'intérieur autour de la moelle. Cette dernière fait complètement défaut dans le pétiole des petites scyphies, comme celles du *Carpinus* ou celles de l'*Heracleum*, dont la vascularisation est fort différente de celle des pétioles normaux chez ces espèces. Dans les deux cas, elle est assurée par une sorte de « protostèle » cylindrique, comportant un massif de faisceaux dispersés dans du parenchyme ligneux complètement entouré par le liber, puis par un endoderme assez bien différencié. Ce type de vascularisation, constant dans les petites scyphies, a déjà été décrit chez le *Pelargonium zonale* L'Hérit. [2], ainsi que chez le *Bellis perennis* L. [3].

Les anomalies du *Carpinus* et de l'*Heracleum*, qui apparaissent tout à fait au voisinage des fleurs, sembleraient pouvoir illustrer l'hypothèse de Gavaudan [4] selon laquelle les gènes responsables de la peltation, bien que présents dans tous les phyllomes, ne pourraient s'exprimer que grâce à un certain degré de sexualisation. Cette hypothèse, qui ne semble pas applicable aux autres types de scyphies décrites ici, ne fait d'ailleurs qu'envisager l'un des cas prévus par Vuillemin [1], celui de la formation de scyphies par défaut de croissance, la taille des phyllomes étant toujours réduite au voisinage de l'inflorescence.

(*) Séance du 23 mars 1964.


(1) P. Vuillemin, *Les anomalies végétales, leurs causes biologiques*, Paris, 1962, p. 248-251.

(2) P. Dupuy, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Poitiers, 1963.

(3) A. Arber, *The natural Philosophy of Plant Form*, Cambridge, 1950, p. 106.

(4) P. Gavaudan, *Trav. Lab. Biol. vég. Poitiers*, Article 12, 1959, p. 1 à 11.


(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

PARASITOLOGIE. — *Développement expérimental et formes larvaires de* Dollfusinus frontalis *Biocca et Ferretti,* 1958 (Trematoda, Digenea), *parasite des sinus frontaux du Hérisson.* Note (*) de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

C'est en 1958 que Ettore Biocca et Gianfranco Ferretti ont fait connaître (1) un intéressant parasite découvert par eux en Italie dans les sinus frontaux et les fosses nasales du Hérisson (*Erinaceus europæus* L.). Le matériel d'origine provenait des environs de Santa Marinella (province de Rome) où ce Distome paraît être très commun puisque 25 hérissons sur 30 examinés ont été trouvés infestés; il a reçu le nom de *Dollfusinus frontalis* pour souligner son habitat bien spécial. Les auteurs ont proposé de placer le nouveau genre dans la famille des *Brachylæmidæ* ou peut-être des *Leucochloridiidæ*, souvent considérée comme distincte de la première.

Des recherches poursuivies sur des hérissons du Sud-Est de la France m'ont permis de retrouver *Dollfusinus frontalis* qui prend ainsi rang dans la faune de notre pays; en outre, je suis parvenu à contaminer très facilement des Mollusques terrestres en leur faisant ingérer des œufs de *Dollfusinus;* j'ai pu ainsi obtenir les formes larvaires et suivre les étapes du développement.

Ces recherches expérimentales ont eu pour point de départ un unique sujet de *Dollfusinus* trouvé le 14 juillet 1963 dans les sinus frontaux d'un hérisson capturé au Tholonet, près d'Aix-en-Provence (Bouches-du-Rhône). Ce parasite, qui mesurait 4,5 mm, correspondait exactement par son habitat, par sa taille, sa morphologie et son anatomie à la description des auteurs italiens.

Les œufs, très nombreux, ont été prélevés en dilacérant l'utérus dans un peu de liquide de Ringer, en opérant sous le contrôle de la loupe binoculaire; ils ont été ensuite soigneusement étalés sur du papier filtre humide et administrés à un lot d'*Helicella (Helicopsis) arenosa* Ziegler (Rossmassler). La suite des recherches devait montrer qu'une contamination massive avait été ainsi réalisée, dans la proportion de 86 %. Un lot témoin ayant servi de contrôle était indemne.

*Les sporocystes.* — Les premiers sporocystes ont été observés le 29 août; ils se trouvaient en abondance entre les acini hépato-pancréatiques d'où il a été facile de les extraire par dissection. A cet âge (46 jours après la contamination), leur taille atteint déjà 0,8 à 1 mm. Ce sont des organismes constitués par un sac central, de forme variable (ovoïde, piriforme ou séléniforme), d'où se détachent des diverticules cylindriques d'inégale longueur (100 à 350 μ). Ces prolongements sont remarquables par leur très grande mobilité : en suspension dans une goutte d'eau isotonique, ils exécutent sans cesse des mouvements de flexion et de redressement,

sans entraîner cependant aucun déplacement du sac central. A ce moment, on ne trouve dans les sporocystes que des masses germinales rassemblées dans la cavité centrale; les diverticules digitiformes mobiles en sont dépourvus.

Les sporocystes examinés le 4 octobre (82 jours) mesurent 2,5 mm et renferment de nombreuses cercaires qui occupent non seulement la loge centrale, mais aussi les diverticules latéraux; ces derniers ne sont pas dichotomisés.

*Les cercaires.* — Les premières cercaires reconnaissables (67 jours) mesurent 188 μ; ventouse orale : 54 μ; acetabulum : 43 μ; pharynx : 22 μ. Les deux cæcums digestifs, bien colorables au rouge neutre, ne dépassent pas le bord antérieur de l'acetabulum. J'ai observé des cercaires complètement développées à partir du 4 octobre; elles atteignent alors une longueur moyenne de 300 μ (en extension); elles sont munies d'une queue très courte (33 μ) qui forme une sorte de moignon, à peine séparé du corps par un faible étranglement. J'ai relevé les mesures suivantes : ventouse orale : 69 μ; acetabulum : 60 μ; pharynx : 33 μ. L'œsophage est très court (15 μ). Les deux cæcums entourent l'acetabulum et se terminent au niveau de son équateur. Il existe deux groupes de cellules glandulaires post-acétabulaires, chargées de granulations fines et serrées; leur nombre, difficile à préciser, m'a paru être de huit de chaque côté; leurs canaux se dirigent en avant en contournant la ventouse ventrale et en longeant les bords du pharynx pour venir déboucher à l'extrémité antérieure du corps. Une ébauche génitale constituée par un massif cellulaire chromophile occupe la région située en avant de la vessie.

L'appareil excréteur comporte une vessie sphérique ou piriforme, selon son état de contraction; quatre canaux s'en détachent : deux très courts se portent en arrière dans le moignon caudal qu'ils parcourent dans toute sa longueur; les deux autres, beaucoup plus importants, constituent les deux troncs collecteurs principaux; ils se dirigent en avant jusqu'à un point de rebroussement situé un peu en arrière du niveau du pharynx, en dessinant une boucle (type sténostome). La branche récurrente se subdivise en arrière au niveau de l'acetabulum. L'observation des flammes vibratiles est difficile par suite de l'opacité du parenchyme; j'ai pu en distinguer dix paires, mais il est possible que le nombre réel soit un peu plus élevé. Il n'y a pas de flammes vibratiles dans le moignon caudal.

*Émission des cercaires.* — Il suffit de placer les Hélicelles infestées dans un milieu saturé d'humidité pour assister à une émission abondante de cercaires actives. Diverses expériences ont été réalisées en plaçant les Mollusques isolés dans de petites boîtes de Pétri, tapissées de papier noir sur lequel les cercaires sont plus facilement visibles. Dans ces conditions (18 semaines après la contamination initiale), chaque Mollusque émet une centaine de cercaires par 24 h; celles-ci peuvent rester vivantes au moins 48 h, à condition d'être maintenues en milieu très humide. La voie

de sortie peut être multiple : le tube digestif est utilisé, comme le montre la présence d'amas de cercaires dans les cylindres fécaux rejetés par les Hélicelles; la voie respiratoire est aussi empruntée : ce fait est établi par la lecture des coupes en série qui montrent des cercaires dans la cavité palléale et dans le pneumostome.

Ces observations soulignent la nécessité d'un second hôte intermédiaire pour que le cycle puisse se poursuivre. Par analogie avec ce qui est connu chez beaucoup de *Brachylæmidæ*, on peut suggérer que ce second hôte doit être un Mollusque (soit de la même espèce, soit d'une autre); mais cette hypothèse de travail demande une confirmation expérimentale.

On peut se faire une idée approximative de la fécondité considérable de *Dollfusinus frontalis* en remarquant qu'il a été possible à partir d'un seul sujet, de contaminer 50 Hélicelles (*H. arenosa*). Dans chacune de celles-ci se sont développés de très nombreux sporocystes produisant les cercaires. J'estime à environ un millier le nombre de cercaires fournies par chaque Mollusque, ce qui permet d'évaluer à un nombre de l'ordre de 50 000 cercaires la descendance d'un seul individu.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) *Rendic. Accad. Naz. Lincei*, 24, fasc. 2, 1958, p. 171-175.

(*Laboratoire de Zoologie générale de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Des hormones gonadotropes ont-elles un effet féminisant chez les embryons mâles de Lézard vivipare?* Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, présentée par M. Étienne Wolff.

V. Dantchakoff qui a obtenu des individus intersexués par injection de folliculine à de jeunes embryons de *Lacerta* ([1]), a montré que l'inversion sexuelle était plus complète si une hormone gonadotrope était administrée en même temps que l'œstrogène ([2]). Chez l'embryon mâle de Lézard vivipare (*Lacerta vivipara* Jacquin) les canaux de Müller ne se forment pas complètement au cours du développement normal et aucun résidu cortical ne subsiste sur le testicule ([3]). Les œstrogènes n'ont pas permis jusqu'à présent de modifier ces structures et les canaux de Müller restent notamment très incomplets chez les mâles traités ([4]). On pourrait admettre avec K. Ponse et d'autres auteurs ([5]) que les hormones sexuelles de synthèse ont une action dépressive sur l'hypophyse qui se répercuterait au niveau de la gonade : celle-ci serait alors incapable de réagir à un seul stimulus exogène.

C'est pourquoi avant de tenter l'administration simultanée d'œstrogène et d'hormone gonadotrope nous avons voulu étudier l'effet de cette dernière sur la différenciation des caractères sexuels primaires du Lézard vivipare.

*Protocole expérimental.* — Des embryons sont prélevés dans l'utérus maternel et mis en culture *in vitro* entre les stades 29 et 33 de la table de développement de cette espèce ([6]). Chaque œuf, isolé dans une coupelle, est débarrassé des membranes coquillère et vitelline. Tous les embryons d'une même portée constituent une série expérimentale qui est divisée en deux lots sensiblement égaux, la moitié des individus étant traitée, l'autre moitié servant de témoin. L'hormone gonadotrope utilisée (Gonadormone Byla) se présente sous forme de poudre lyophilisée. Cette poudre est déposée sur l'allantoïde et chaque individu reçoit en une seule fois, au moment de la mise en culture, une dose variant de 1 à 3 Unités-Souris. Les résultats sont observés à partir du stade 38. Tous les individus en expérience, témoins et traités, ont été étudiés histologiquement.

*Résultats.* — Dans cinq séries expérimentales différentes ([7]), nous avons pu étudier 19 embryons traités et 17 embryons témoins. La différenciation sexuelle des témoins est normale de même que le *sex ratio* (9 mâles, 8 femelles). A la dissection tous les individus traités présentaient des canaux de Müller complets mais de diamètre variable. D'après l'aspect et la taille des tubercules génitaux, il y aurait 11 mâles et 8 femelles, ce que confirme l'examen histologique des gonades.

Chez les 11 mâles traités l'étude microscopique confirme la présence de formations müllériennes complètes (sauf dans un cas où le canal de

Müller gauche est absent dans la région postérieure). Chaque ébauche se présente sous la forme d'un cordon épithélial, plus ou moins développé suivant les individus, et creusé d'une lumière en avant des gonades; l'extrémité antérieure forme un ostium tandis que la postérieure, dilatée, vient buter contre la paroi cloacale. Chez des femelles témoins, à un stade équivalent, un développement plus important de la lumière du canal est la seule différence notable. Dans deux cas seulement des phénomènes de régression affectent ces formations alors que chez les autres individus elles paraissent stabilisées, tout au moins jusqu'au stade auquel elles furent étudiées. La plupart des gonades ont une structure de testicule typique sauf à la périphérie où de nombreux gonocytes isolés, de petits lambeaux d'épithélium germinatif ou même quelques formations corticales (peu développées et très localisées) peuvent être observés. Quelques gonades (trois cas) sont constituées par une médullaire dense, organisée en cordons, mais ceux-ci n'ont pas une structure de cordon testiculaire typique (limites peu nettes, noyaux répartis dans tout le cordon et non localisés à la périphérie). Les formations hétérosexuelles sont du même type que dans le cas précédent.

Chez les huit femelles traitées les canaux de Müller ont une structure normale. La gonade est un ovaire typique. Les hormones paraissent avoir déclenché précocement et de façon massive l'apparition des premières étapes de l'ovogenèse.

*Discussion.* — L'effet obtenu sur les canaux de Müller est net et si les structures hétérosexuelles sont discrètes au niveau de la gonade elles n'en sont pas moins présentes. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Y. Stephan ([8]) chez le mâle immature d'*Emys leprosa* traité par la gonadotrophine chorionique (à facteur L. H. prédominant) qui induit une sorte de féminisation de la gonade et le maintien des canaux de Müller. La spécialité pharmaceutique que nous avons utilisée contient en proportions égales les facteurs F. S. H. et L. H., aussi nous ne pouvons préciser quelle hormone a agi.

Peut-on parler d'un effet féminisant dans le cas de nos expériences ? Des constituants hétérosexuels ont certes été développés (canaux de Müller) ou maintenus (épithélium germinatif) mais les tubercules génitaux, qui nous ont paru jusqu'à présent constituer chez cette espèce le réacteur somatique type, n'ont subi aucune action et ont continué normalement leur différenciation vers le sexe mâle qui est probablement le type neutre. Il nous paraît donc difficile d'admettre que l'effet global sur l'ensemble de l'appareil génital soit un effet féminisant, à moins que les seuils d'action soient nettement différents.

L'hypophyse joue-t-elle un rôle dès les premiers stades de la différenciation sexuelle ? Parallèlement à ces expériences nous avons réalisé l'hypophysectomie précoce par décapitation chez le jeune embryon de Lézard vivipare (nous reviendrons ultérieurement sur ces expériences),

et nous avons constaté que la différenciation sexuelle des décapités était normale, tout au moins en ce qui concerne ses premières manifestations. Il ne semble pas qu'on puisse retenir pour le moment l'hypothèse d'une intervention directe et précoce de l'hypophyse. Nous admettrons donc que pour une raison inconnue des hormones gonadotropes peuvent dérégler le processus normal de la différenciation sexuelle du mâle. Ces substances agissent-elles directement sur le territoire müllérien, déterminent-elles le freinage d'une sécrétion d'hormone mâle, la libération d'une hormone femelle, ou plusieurs de ces facteurs sont-ils impliqués dans cette action ? Nous ne saurions le dire. Faut-il encore admettre avec K. Ponse et d'autres qu'une dépression hypophysaire explique certains échecs enregistrés après l'injection d'hormone sexuelle, ou bien doit-on penser que « l'amélioration » des résultats obtenue par l'administration simultanée d'hormone gonadotrope est due à un dérèglement occasionné par cette dernière ? La question mérite d'être posée.

Si ces expériences nous laissent en présence de beaucoup d'inconnues et doivent-être complétées elles nous montrent que des canaux de Müller complets peuvent s'édifier chez le mâle génétique de l'espèce étudiée. Nous pouvons donc écarter l'hypothèse d'une incompétence de ce territoire pour expliquer l'agénésie partielle qui caractérise le développement normal. Il n'y a pas de déterminisme génétique au niveau de l'effecteur.

*Conclusion.* — Pour une raison et par un mécanisme inconnus certaines hormones gonadotropes peuvent dérégler le processus de la différenciation sexuelle normale de l'embryon mâle de Lézard vivipare. Cette action se traduit par l'édification de canaux de Müller complets et la persistance de structures hétérosexuelles à la surface du testicule. Il nous paraît intéressant d'avoir pu montrer, après l'échec de nombreuses injections d'œstrogènes, que le développement de formations müllériennes complètes, est possible chez le mâle de cette espèce.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) V. DANTCHAKOFF, *Arch. Entw. mech.*, 138, 1938, p. 465.
(2) V. DANTCHAKOFF, *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 248.
(3) J.-P. DUFAURE, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 69.
(4) J.-P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 711.
(5) K. PONSE, *La différenciation du sexe et l'intersexualité chez les Vertébrés*, Librairie Rouge, Lausanne, 1949, chap. XII.
(6) J.-P. DUFAURE et J. HUBERT, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 309.
(7) En réalité, sept séries expérimentales ont été réalisées mais dans une série tous les embryons sont morts interdisant toute observation et dans une autre série nous n'avons pas constaté d'effets mais cette portée paraissait anormale, les embryons étant à des stades très différents.
(8) Y. STEPHAN, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 97, 1963, p. 363.

(*Laboratoire de Biologie animale
de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE. — *Observation de la microcirculation coronaire (cœur isolé perfusé)*. Note (*) de Mlle **Janine Martini** et M. **Édouard Coraboeuf**, transmise par M. Alfred Fessard.

L'importance fonctionnelle du système coronaire est bien connue et chacun sait que les applications possibles de nos connaissances sur ce point sont d'un intérêt capital dans les domaines médical et physiologique. Toutefois les moyens d'étude de la vascularisation fine cardiaque sont à l'heure actuelle essentiellement indirects, du fait des difficultés résultant, d'une part de l'activité incessante du cœur, d'autre part de l'épaisseur de la masse myocardique, qui limitent les observations microscopiques sur l'organe entier [(1), (2)].

Nous avons orienté nos recherches vers la réalisation d'une technique et le choix d'un matériel biologique permettant de résoudre ces difficultés et d'étendre au myocarde en activité les observations physiologiques et pharmacologiques récemment réalisées sur d'autres tissus d'utilisation plus simple (peau, mésentère, paroi intestinale, muscles squelettiques, etc.) (3).

*Technique.* — Nous avons entrepris la mise au point des techniques suivantes :

1. Réaliser l'éclairage de la paroi myocardique vivante, irriguée, maintenue en bon état physiologique, à température convenable, de manière à rendre visible au microscope la vascularisation coronaire y compris le réseau capillaire.
2. Rendre possible l'observation microscopique et l'enregistrement photographique ou cinématographique du phénomène circulatoire proprement dit, c'est-à-dire rendre possible la détection des modalités de déplacement (sens, vitesse, etc.) du liquide contenu dans les vaisseaux.

Les exigences du premier problème nous limitaient dans le choix du matériel biologique. Nous avons dès l'abord écarté l'éclairage en surface au profit de l'éclairage par transparence, beaucoup plus efficace dans l'examen des vaisseaux et de leur contenu.

Il convenait que le tissu fût assez mince pour permettre un éclairage et une observation satisfaisants sans faire appel à une source lumineuse trop intense. Il convenait également que la vascularisation de ce tissu mince soit néanmoins normalement développée. Nous avons choisi, dans les expériences faisant l'objet de la présente Note, la région supérieure du ventricule droit d'un cœur de petite taille (cœur de Rat isolé et perfusé).

Les exigences du second problème nous ont empêchés de nous contenter pour la perfusion, de solutions physiologiques habituelles dont le déplacement à l'intérieur des vaisseaux est impossible à déceler au microscope du fait de l'absence d'hétérogénéités optiques.

Nous avons également renoncé au sang ordinaire, du fait de la difficulté d'obtenir une quantité suffisante de sang de Rat et des incertitudes résultant de l'emploi de sang complet hétérospécifique. Nous avons finalement choisi d'ajouter au liquide physiologique des hématies de Bœuf ou de Veau lavées plusieurs fois par centrifugation avec du liquide physiologique de Mac Ewen jusqu'à ce que le surnageant soit parfaitement clair. Elles sont oxygénées par petites quantités dans du Mac Ewen saturé en $O_2$ et ajoutées ensuite en quantité variable au liquide de perfusion lui-même oxygéné.

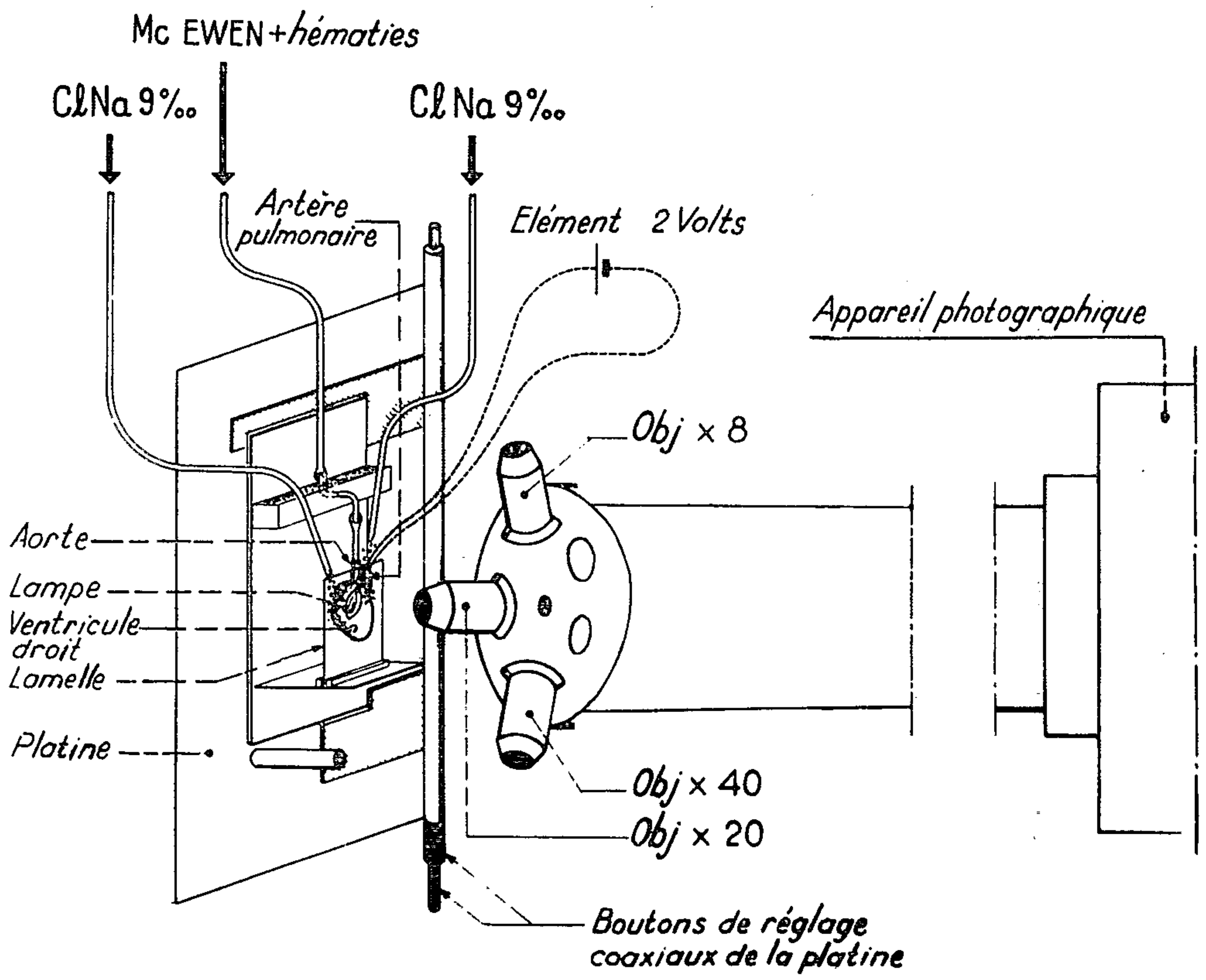



Fig. 1. — Schéma de l'installation.

L'emploi des hématies permet l'observation souhaitée des modalités de la circulation, une évaluation commode du diamètre approximatif des vaisseaux et une oxygénation apparemment convenable du myocarde à condition d'opérer à température relativement basse (température ambiante : 22°C environ). Les expériences sont réalisées sur de jeunes rats (15 à 30 jours) à cause de la minceur de leur myocarde, de la rareté du conjonctif intermusculaire. Le cœur isolé est perfusé selon la technique de Langendorff. La préparation est montée de façon à s'adapter sur la platine du microscope (fig. 1). Le cœur ainsi préparé peut être maintenu 2 à 5 h dans un état de survie satisfaisant.

*Résultats.* — La figure 2 (1 à 4) donne une idée des résultats obtenus. Nous pouvons observer correctement la circulation coronaire superficielle dans une région de 4 mm² environ. Il est aisé de repérer la topographie du réseau sanguin, de suivre les mouvements du liquide de perfusion jusqu'au niveau des plus fins capillaires, du diamètre de l'hématie, d'apprécier la vitesse, le sens, les arrêts éventuels de ce liquide, etc.

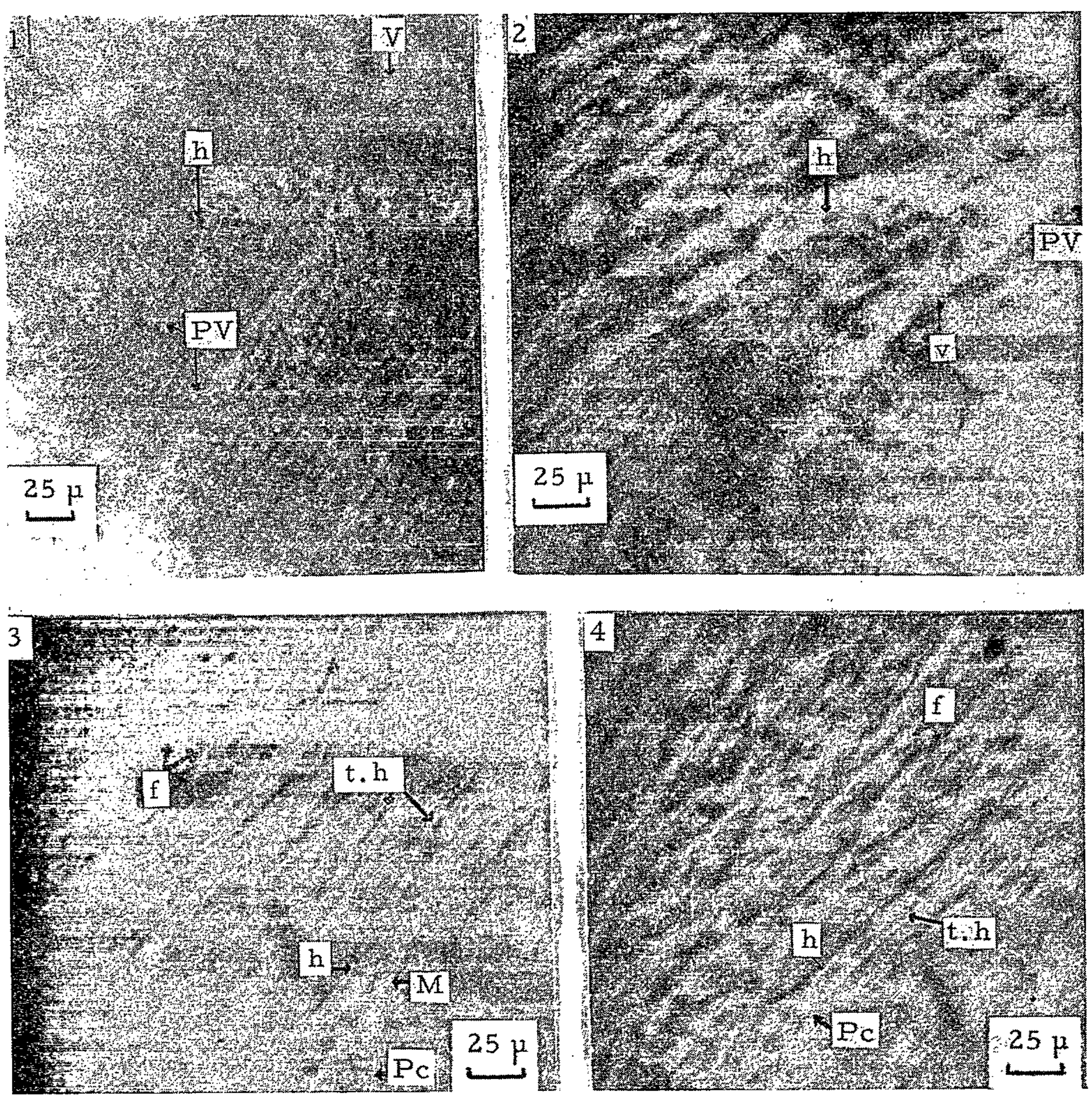



Fig. 2.

Cliché 1 : Veine collectant deux petites veines; 1/100 de seconde (circulation très ralentie). V, veine; PV, petite veine; h, hématie.

» 2 : Petite veine collectant trois veinules; 1/100 de seconde. PV, petite veine; h, hématie; v, veinule.

» 3 : Métartériole se subdivisant en trois précapillaires; 1/100 de seconde. M, métartériole; Pc, précapillaire; h, hématie; th, trace d'hématie en mouvement; f, fibre myocardique.

» 4 : Précapillaire; 1/100 de seconde. Pc, précapillaire; f, fibre myocardique; h, hématie; t. h., tracé d'hématie en mouvement.

Pour faciliter les prises de vues, nous avons parfois utilisé un liquide physiologique privé de $Ca^{++}$ de façon à diminuer la contraction sans altérer le bon état physiologique du cœur. C'est le cas dans les figures ici présentées. Il est possible de distinguer le contour du vaisseau sans que sa paroi proprement dite puisse être clairement mise en évidence.

Les hématies sont visibles (ici en faible quantité dans le liquide de perfusion et se présentant donc bien individualisées). La trace du globule laissée sur la pellicule photographique peut nous permettre d'apprécier grossièrement sa vitesse (contour arrondi ou plus ou moins allongé). Bien que les plus fins capillaires soient facilement visibles à l'œil nu, il nous a été impossible d'en obtenir des photographies nettes.

Nous avons réalisé sur les caractères de la microcirculation cardiaque diverses observations qu'il est prématuré de publier ici, nos premiers efforts s'étant moins attachés à ces sujets qu'au perfectionnement de la technique : amélioration des conditions d'observation et qualité des photographies. Nous envisageons également la substitution de la cinématographie à la photographie avant d'aborder l'étude systématique de la microcirculation coronaire.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) D. E. Gregg, *Coronary circulation in health and disease*, Lea et Febiger, Philadelphie, 1950, 215 pages.

(2) R. Charlier, *Vasodilatateurs coronariens*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 17-57.

(3) B. W. Zweifach, *Functional behavior of the microcirculation*, Springfield, Illinois, 1961, 140 pages.

*(Laboratoire de Physiologie comparée de la Faculté des Sciences d'Orsay.)*

PHYSIOLOGIE. — *Présence de la vitamine D dans les glandes parathyroïdes. Conséquences physiologiques.* Note (*) de Mlle **Christiane Marnay**, Mme **Andrée Guérillot-Vinet** et M. **Yves Raoul**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La vitamine D a été caractérisée par son comportement en chromatographie en couche mince et par son activité antirachitique sur le Poulet, dans les lipides extraits à basse température des parathyroïdes de bœufs ou de rats et dans la préparation hormonale protéique brute. L'activité hypercalcémiante des préparations protéiques délipidées et privées de vitamine D est nulle sur le rat parathyroïdectomisé carencé en vitamine D.

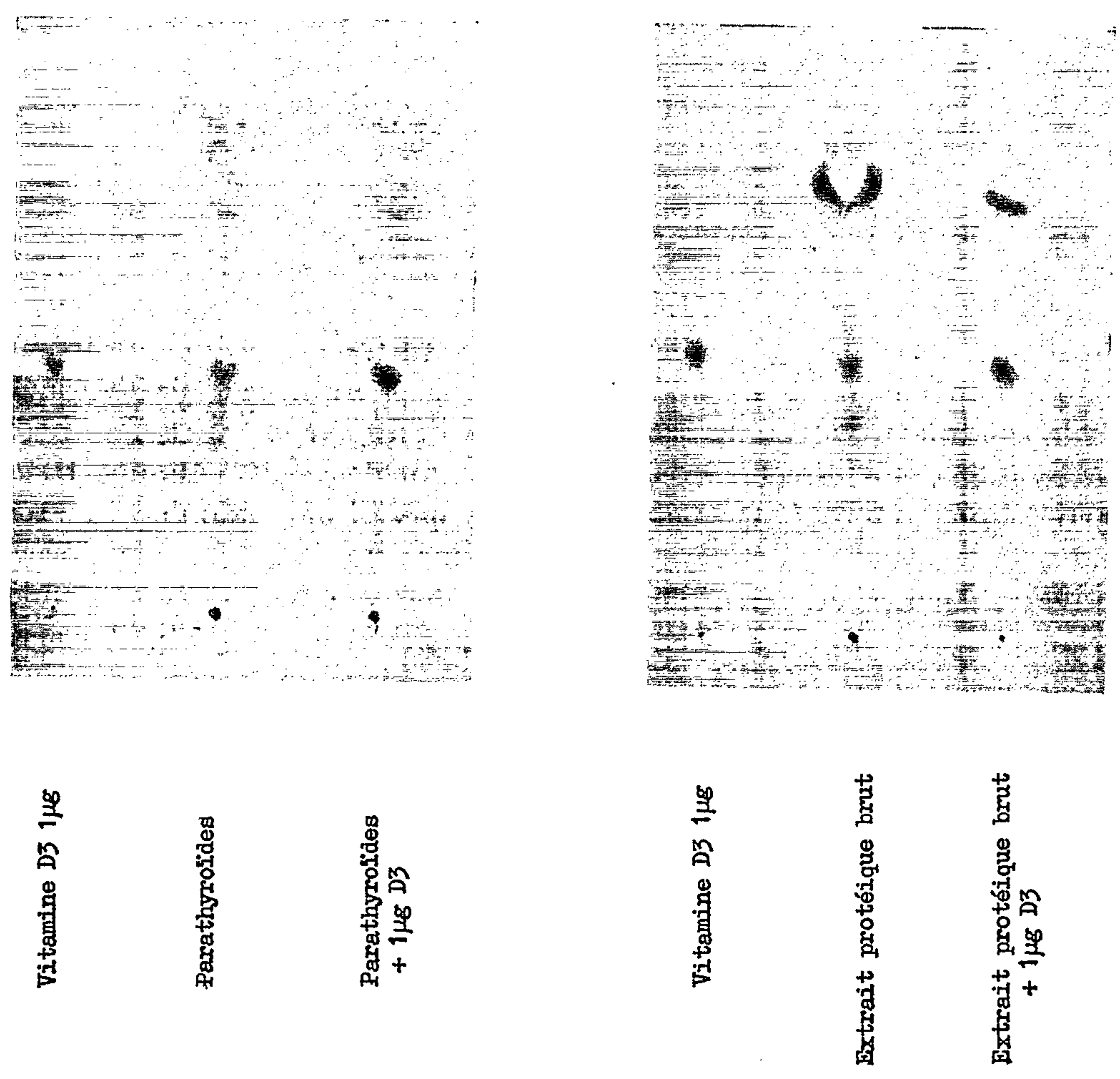
Les analogies d'action de l'hormone parathyroïdienne et de la vitamine D ont déjà suggéré une expérimentation comparative faisant apparaître une action complémentaire de la vitamine par rapport à celle de l'hormone sur la calcémie [(1), (2), (3)]. Le présent travail a pour but de rechercher si des relations plus directes existent et en particulier si la vitamine D fait partie d'un complexe hormonal lipoprotéique. Nous examinerons tout d'abord les glandes parathyroïdes de Bovidés, puis les protéines brutes actives préparées à partir des extraits chlorhydriques de ces glandes. Des expériences antérieures (4) nous avaient montré que les lipides actifs sur la calcémie extraits des parathyroïdes étaient fortement liés. Ces fractions sont libérées par des solvants à basse température. C'est dans celles-ci que nous avons recherché la vitamine D.

*Au point de vue analytique*, les extraits obtenus : *a.* par le dichloréthane à — 20°C pendant 15 h à partir de la poudre séchée de glandes, dégraissée selon L'Heureux, Tepperman, Wilhelmi (5); *b.* par l'alcool-éther (3 v/1 v) à — 60°C à partir de l'extrait protéique, sont saponifiés. L'insaponifiable extrait par l'éther est chromatographié sur colonne d'alumine dans l'hexane. Les fractions suivantes sont séparées : hexane, hexane-éther 9 v/1 v, 8 v/2 v, 5 v/5 v, éther. Elles sont dissoutes dans un petit volume d'hexane et chromatographiées sur plaque recouverte de gel de silice; chaque fraction est appliquée en double exemplaire, l'un étant surchargé avec 1 μg de vitamine $D_3$. Le solvant de migration est le mélange benzène-acétate d'éthyle 9 v/1 v. On révèle par le réactif au furfural de Pesez (6) : le calciférol donne une coloration violette dont le $R_f$ est voisin de 0,5 (*fig.* 1).

La présence de vitamine D dans les parathyroïdes est vérifiée par l'apparition de cette coloration de même $R_f$ que la vitamine $D_3$ pure et par la superposition avec celle obtenue par la surcharge de la même fraction avec 1 μg de vitamine $D_3$ (*fig.* 1, A). La caractérisation spectrographique de la vitamine D après élution éthérée de la silice prélevée sur la plaque est généralement difficile, mais le contrôle de l'activité antirachitique sur le

Poulet ([7]) de cet éluat correspond à la quantité évaluée par examen direct de la plaque. La fraction correspondant à la vitamine D éluée a une action favorable sur la croissance du Poulet, sur l'indice de guérison du rachitisme et sur la teneur en cendres des fémurs.

L'acétone et le chloroforme utilisés pour le dégraissage initial de la poudre de parathyroïdes et rejetés ensuite, n'entraînent que des traces de




A B

Chromatographie sur plaque de silice d'extrait lipidique de glandes parathyroïdes (A) et d'une fraction protéique brute (B).

vitamine D inférieures à 0,003 µg/g de glandes fraîches. Les poudres dégraissées examinées contiennent de 0,1 à 2,5 µg/g de vitamine D. La protéine précipitée par l'acétone à 86 % à partir de l'extrait chlorhydrique d'une poudre dégraissée [*loc. cit.* ([5])] contenant 0,4 µg/g de vitamine D, a une teneur de 1,6 µg/g, c'est-à-dire 30 % de la quantité initiale. Une préparation protéique commerciale ([8]) titrant 13 ± 0,8 U. S. P./mg contenait 2,7 µg/g de vitamine D. La vitamine D de ces diverses sources

n'est pas stable, même à — 20°C et à l'abri de la lumière; elle disparaît rapidement des diverses préparations examinées.

Nous avons pu également déceler la vitamine D (0,11 μg par glande), dans les parathyroïdes de rats ayant reçu 5 μg de vitamine $D_3$ par jour pendant une semaine, prélevées sous anesthésie et traitées par l'acétone puis le dichloréthane à — 20°C.

*Au point de vue biologique*, il convenait de déterminer comparativement l'activité hormonale des préparations renfermant de petites quantités connues de vitamine D et des mêmes préparations après extraction à basse température éliminant toute trace de vitamine. Le test choisi est la variation de la calcémie du rat parathyroïdectomisé ([2]). Les rats ont reçu depuis le sevrage un régime semi-synthétique [*loc. cit.* ([1])] et 100 U. I./semaine de vitamine $D_3$, un groupe recevant le même régime sans vitamine. La parathyroïdectomie par cautérisation est faite sur les rats de 7 à 8 semaines. Le tableau I indique les variations de calcémie provoquées chez ces animaux par injection sous cutanée de 20 mg de préparation protéique brute ou délipidée par l'alcool-éther à — 60°.

TABLEAU I.

*Activité d'une préparation protéique parathyroïdienne brute ou délipidée sur la calcémie de rats parathyroïdectomisés carencés ou non en vitamine D.*

| Préparation protéique essayée. | Variations de calcémie (mg/l). | | |
|---|---|---|---|
| | Sans vitamine D. | 100 U. I. vitamine D par semaine. | *t*. |
| Brute (20 mg) | $+ 10,5 \mp 0,5$ (4) | $+ 24,0 \mp 0,35$ (2) | $P < 0,001$ |
| Délipidée (20 mg) | $+ 1,0 \mp 1,7$ (5) | $+ 20,6 \mp 2,3$ (5) | $P < 0,001$ |

Il ressort nettement de ces nombres que l'état vitaminique D du rat détermine l'intensité de la réponse hormonale. La protéine délipidée est pratiquement inactive sur les rats carencés en vitamine D. La protéine brute a au contraire une activité encore notable dans les mêmes conditions.

*En conclusion*, la présence de vitamine D accompagnant même à très faible dose la protéine est nécessaire pour que se manifeste l'activité hypercalcémiante de l'hormone parathyroïdienne; lorsque l'animal n'est pas carencé, cette association est réalisée *in vivo* pendant l'essai mais il est probable que la liaison entre protéine et vitamine D existant dans les glandes constitue le complexe hormonal.

(*) Séance du 1er avril 1964.

([1]) H. C. HARRISON, H. E. HARRISON et E. A. PARK, *Amer. J. Physiol.*, 192, 1958, p. 432-436.

([2]) C. MARNAY, *J. Physiol.*, Paris, 53, 1961, p. 423-424.

([3]) H. RASMUSSEN, H. F. DE LUCA, J. D. SALLIS et G. W. ENGSTRÖM, *J. Clin. Invest.*, 42, 1963, p. 967-968.

([4]) C. MARNAY, M. PRELOT et Y. RAOUL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 681.

([5]) M. V. L'HEUREUX, H. M. TEPPERMAN et A. E. WHILELMI, *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 167-176.

([6]) M. PESEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1949, p. 507.

([7]) *Assoc. Official Agr. Chem. Off. Tent. Met. Anal.*, 6e éd., 1945, p. 625.

([8]) Donnée par les Laboratoires Byla.

([9]) C. MARNAY et A. ALDBAÏS, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1729.

(*Laboratoire de Physiologie
de la Faculté de Pharmacie de Paris
et École Nationale d'Agriculture de Grignon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence des gonadotrophines chorioniques sur le métabolisme des stéroïdes dans les placentas humains perfusés* in vitro. Note (*) de Mme **Lise Cedard**, MM. **Jacques Varangot** et **Sylvain Yannotti** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Constatation, puis vérification par une étude cinétique du rôle stimulateur des gonadotrophines chorioniques sur les processus d'hydroxylation et par ce moyen sur l'aromatisation des androgènes en œstrogènes.

*Introduction.* — Nous avons, au cours de nos expériences précédentes, pu constater le rôle favorisant des gonadotrophines humaines sur un certain nombre de réactions.

Nous avons en effet signalé précédemment que la formation d'œstriol après addition d'œstradiol au liquide de perfusion était statistiquement plus élevée après adjonction de gonadotrophines chorioniques [93,5 μg au lieu de 47,9 μg ([2]) ainsi que Tröen ([3]) l'avait également constaté].

Nous avons aussi pu remarquer que les gonadotrophines chorioniques avaient un rôle stimulateur dans l'aromatisation des stéroïdes hydroxylés en C 16 ([4]).

Nous avons donc décidé de reprendre l'étude de cette action stimulatrice.

*Résultats.* — Nous avons tout d'abord pu remarquer que l'addition de gonadotrophines chorioniques semblait indispensable pour l'aromatisation des stéroïdes neutres : testostérone, $\Delta_4$-androstène 3.17-dione surtout, cet effet étant moins net pour la DHEA, alors que l'aromatisation de la 19 OH $\Delta_4$-androstènedione en œstrone et œstradiol était aussi élevée sans addition d'hormones gonadotropes (tableau I).

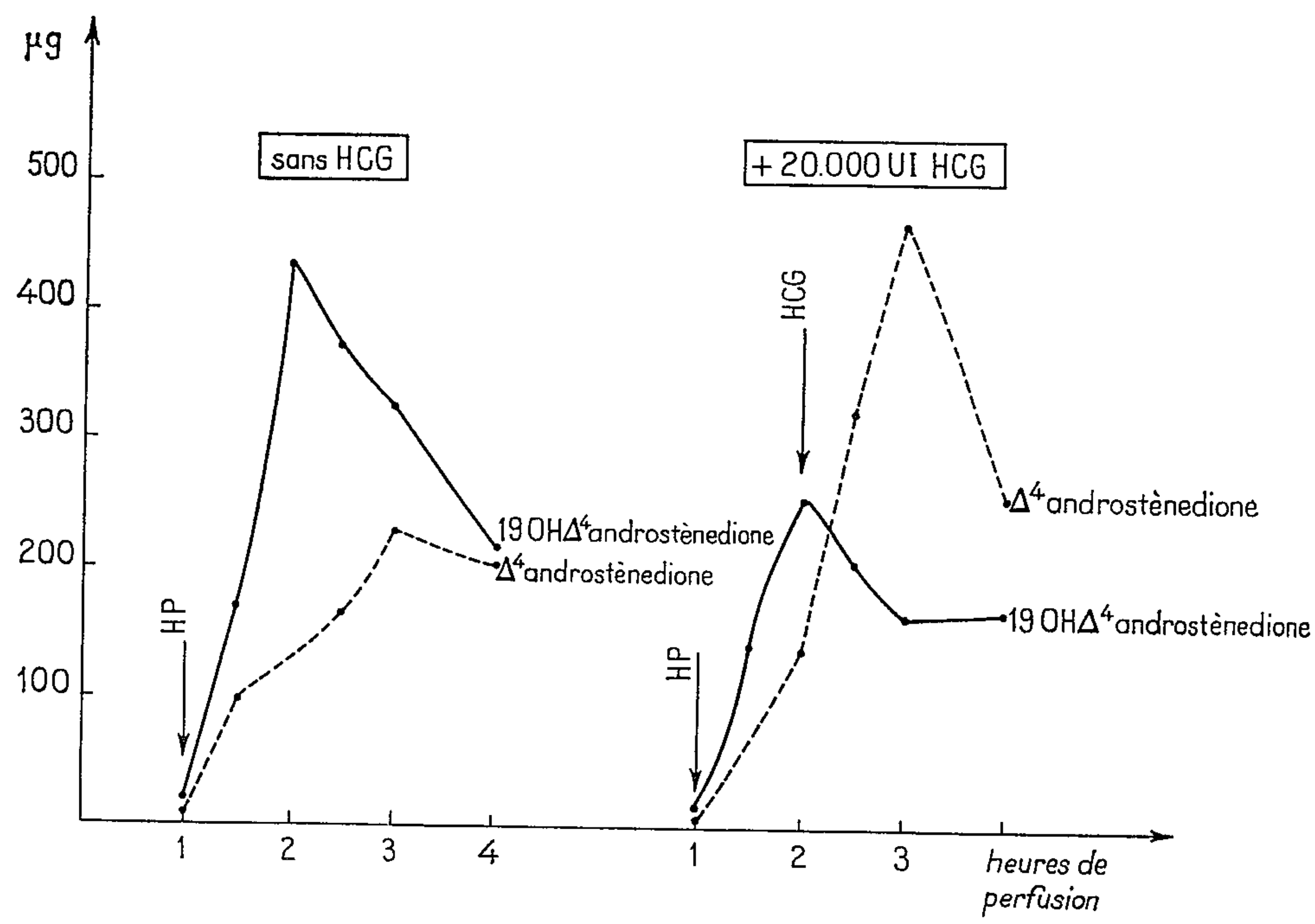
TABLEAU I.

*Augmentation de l'œstrone et de l'œstradiol libres et conjugués 3 h après l'addition de stéroïdes en* C 19.

| | Sans H. C. G. | | Avec 20 000 U. I. H. C. G. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Hormone ajoutée. | Nombre d'expériences. | Valeur obtenue (μg et %). | Hormone ajoutée (mg). | Nombre d'expériences. | Valeur moyenne (valeurs extrêmes en μg). | Valeur (%). |
| 20 mg $\Delta_4$-androstène 3.17-dione........ | 1 | 18,1 (0,09) | 10...... | 1 | 323,8 | 3,2 |
| 20 mg $\Delta_4$-androstène 3.17-diol.......... | 1 | 15,5 (0,07) | 10...... | 2 | 94,3 (92,8 et 95,8) | 0,9 |
| 10 mg 19OH $\Delta_4$-androstène 3.17-dione..... | 1 | 548,6 (5,4) | 10...... | 4 | 424,1 (de 103,7 à 725,7) | 4,2 |
| 10 mg D. H. E. A..... | 1 | 287,0 (2,8) | 10....... | 2 | 403,3 (de 339,0 à 467,1) | 4,0 |

Ceci nous a amenés à rapprocher cet effet stimulateur de celui exercé sur l'hydroxylation en C 16 et à penser que les gonadotrophines chorioniques agissaient lors de l'hydroxylation en C 19 des androgènes qui semble le premier stade de leur aromatisation.

Nous avons entrepris, suivant les conseils du Professeur Breuer, une étude cinétique des processus d'aromatisation en ajoutant successivement à 1 h d'intervalle 10 mg de stéroïdes et 20 000 U. I. de gonadotrophines et en effectuant cinq ou six prélèvements successifs dans chaque expérience (*figure*).




Influence des H. C. G. sur l'aromatisation de la $\Delta_4$-androstènedione et de la 19 OH $\Delta_4$-androstènedione.

*a*. Nous avons ainsi pu constater qu'en l'absence de gonadotrophines chorioniques la $\Delta_4$-androstènedione était progressivement transformée en œstradiol et surtout en œstrone essentiellement sous forme libre. La valeur maximale (227,6 µg) étant obtenue 3 h après l'addition du stéroïde neutre.

Dans une autre expérience, l'addition ultérieure de H. C. G. a produit une augmentation considérable du rendement, avec une véritable angulation de la courbe, la valeur maximale (465,3 µg) étant également obtenue 3 h après l'addition du stéroïde neutre.

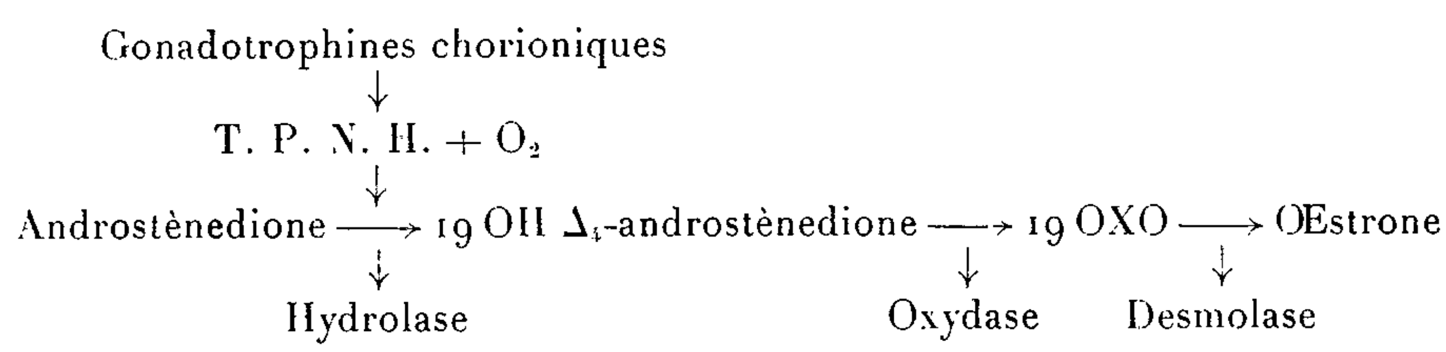
*b*. Avec la 19 OH $\Delta_4$-androstènedione, nous avons tout d'abord pu constater que la concentration maximale en œstrone et œstradiol (435 µg)

était atteinte beaucoup plus rapidement, 1 h seulement après l'addition du stéroïde, ce qui indique bien qu'il s'agit là d'un précurseur plus immédiat des œstrogènes et qu'elle diminuait ensuite progressivement.

Les deux expériences suivantes nous ont montré que l'addition de gonadotrophines chorioniques ne modifiait absolument pas l'allure de la courbe et n'augmentait nullement le rendement qui, en fait, est nettement inférieur à ceux de l'expérience précédente, sans que nous sachions exactement pourquoi. Peut-être en présence de H. C. G. l'œstrone et l'œstradiol sont-ils plus rapidement métabolisés. L'œstriol est évidemment plus élevé dans les expériences avec H. C. G. que dans la première expérience (valeur moyenne en fin de perfusion : 24,5 μg au lieu de 7,8).

*Discussion.* — Il semble donc que les gonadotrophines chorioniques agissent directement dans le placenta sur le processus d'hydroxylation et que c'est par ce moyen qu'elles activent l'aromatisation. On peut rapprocher cette constatation de l'action stimulante de l'A. C. T. H. sur la stéroïdogenèse dans les corticosurrénales *in vitro* par l'intermédiaire de la phosphorylase surrénalienne et du cycle des pentoses phosphates produisant le T. P. N. H. nécessaire (5) et celle de l'hormone lutéinisante (L. H.) sur la biosynthèse de la progestérone par le tissu lutéal *in vitro* (6).

Il existe donc entre A. C. T. H., L. H. et gonadotrophines chorioniques une similitude d'action singulièrement frappante et qui nous a amenés à admettre le schéma proposé par Breuer (7).




Nous nous proposons de vérifier cette hypothèse par l'addition au liquide de perfusion de systèmes enzymatiques générateurs de T. P. N. H. afin de comparer la stimulation ainsi obtenue avec celle due aux gonadotrophines chorioniques. Il faut, par ailleurs, remarquer que la nécessité d'une addition complémentaire de gonadotrophines chorioniques ne peut s'expliquer que si l'on admet que le placenta humain perfusé *in vitro* ne peut produire ces hormones gonadotropes.

Nous avons, en effet, pu constater à plusieurs reprises avec le Docteur Vassy que la quantité de gonadotrophines chorioniques contenue dans le liquide de perfusion était identique en début et en fin d'expériences (10 000 U. I. environ). On peut penser que les gonadotrophines chorioniques sont élaborées sur la face maternelle du placenta qui échappe, dans une certaine mesure, à la perfusion du circuit fœtal que nous réalisons.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) M. le Professeur Breuer nous a donné de précieux conseils et Mmes Alsat, Ego, Desjonquères ont collaboré techniquement.

(2) L. CEDARD, S. YANNOTTI et J. VARANGOT, *C. R. Soc. Biol.*, 155, n° 3, 1961, p. 458.
(3) P. TRÖEN, *J. Clin. Endocr.*, 21, 1961, p. 895.
(4) L. CEDARD, J. VARANGOT et S. YANNOTTI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3896.
(5) F. G. PERON, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1764.
(6) K. SAVARD, J. MARSH et D. HOWELL, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 554.
(7) H. BREUER, *Symposium international d'endocrinologie gynécologique*, Berlin, 1963.

(*Clinique Obstétricale et Gynécologique, Maternité de Port-Royal, 121, boulevard de Port-Royal, Paris, 14e.*)

BIOLOGIE. — *Première analyse des facteurs externes susceptibles de provoquer la fécondation des œufs diploïdes femelles chez les* Ichneumonidæ Pimplinæ *(Insectes Hyménoptères)*. Note (*) de

M. **Jacques-F. Aubert** (1) et Mlle **Nagat Shaumar**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Sur une surface plane, les Ichneumonides Pimplines pondent une forte proportion d'œufs fécondés femelles. Lorsqu'elles pondent dans des hôtes composites de grande taille, l'épaisseur n'intervient pas; par contre, la simple longueur de l'hôte, et surtout sa largeur, de même que la continuité du faux-cocon sont des facteurs externes essentiels déterminant la fécondation des œufs diploïdes femelles.

Poursuivant avec des chrysalides d'*Ephestia kuehniella* Z. l'étude des facteurs externes qui interviennent dans le déterminisme du sexe chez les Ichneumonides *Pimpla contemplator* Müll., *P. spuria* Grav., *P. flavicoxis* Ths., *Itoplectis europeator* Aub. et *I. maculator* F., facteurs qui engagent ces parasites à pondre des œufs fécondés femelles dans les hôtes les plus grands et des œufs parthénogénétiques mâles dans les plus petits, nous avons procédé aux expériences suivantes (dont la thèse de Mlle N. Shaumar contiendra un exposé plus détaillé) :

Bien que 50 % des Pimplines refusent de pondre dans ces conditions, nous avons néanmoins obtenu la ponte de plusieurs femelles sur une *surface plane*, les chrysalides étant disposées sous un papier, dans des loges creusées sur une plaque de liège.

Les hôtes étaient donc présentés aux parasites de sorte qu'aucun volume normal ne puisse être perçu par l'Insecte. Cette expérience allait-elle entraîner une rétention des spermatozoïdes emmagasinés par la femelle, la majorité des descendants se révélant être des mâles ?

En réalité, le contraire se produisit, les Pimplines ayant pondu une forte proportion d'œufs fécondés qui donnèrent des descendants femelles. Les quelques mâles obtenus dans de telles pontes se trouvèrent répartis de façon anarchique. Malgré les réticences des femelles à pondre dans de telles conditions, les spermatozoïdes ont donc été normalement utilisés, sans qu'il y ait eu de rétention, l'absence de volume « mesurable » provoquant la même réponse de l'Insecte que la présence d'hôtes de grande, voire d'infiniment grande taille.

On notera encore, en marge de cette expérience, le comportement modifié de certaines femelles qui inspectaient la surface de ponte avec les antennes disposées tangentiellement, cependant qu'une forte majorité des œufs étaient déposés à la périphérie de l'aire de ponte.

Dans une autre série d'expériences, nous avons cherché à analyser plus précisément sous quelle forme le facteur « taille de l'hôte » intervient

dans la fécondation de ses œufs par le parasite, et sous quel aspect l'hôte se présente le plus efficace à cet égard.

A l'occasion de plusieurs expériences antérieures, il a été démontré que le parasite pond en surface, dès que la tarière est entrée en contact avec les tissus internes ([2]). Puisque le déterminisme de la fécondation des œufs est indépendant de la profondeur de pénétration de la tarière, il devait donc être possible de réduire l'*épaisseur* des cocons-pièges sans modifier la répartition des sexes dans la descendance : cette hypothèse s'est révélée exacte à l'occasion des deux expériences suivantes, effectuées à l'aide de faux-cocons plats ayant seulement l'épaisseur d'une petite chrysalide.

En effet, lorsque nous présentions aux parasites de petites chrysalides isolées alternant avec un cylindre de même diamètre contenant trois chrysalides disposées bout à bout, les deux types d'hôtes ne différant que par leur longueur du simple au triple, les descendants femelles se trouvaient localisés principalement dans les cocons-pièges les plus longs, la *simple longueur* intervenant comme facteur externe susceptible de déclencher la fécondation de ses œufs par le parasite dans 70 % des cas ([3]).

Nous devons rappeler que si l'on place entre les hôtes formés de chrysalides alignées bout à bout, des hôtes composites formés de six chrysalides entassées, les descendants femelles se trouvent alors localisés de préférence dans les hôtes entassés, alors que les hôtes composites formés de chrysalides alignées contiennent des parasites mâles (*section droite*, Aubert, 1959).

*L'ordre* dans lequel les hôtes sont présentés aux parasites n'est donc pas sans influence sur la détermination du sexe de la descendance.

Puis nous avons présenté aux mêmes parasites de petites chrysalides isolées alternant avec des hôtes composites formés de trois chrysalides disposées côte à côte dans un même papier. Or, dans l'expérience en question, les descendants femelles se trouvèrent distribués dans les hôtes-pièges les plus larges en proportion nettement supérieure au résultat obtenu avec les hôtes-pièges les plus longs : 90 à 100 % de femelles dans les hôtes les plus larges, contre 70 % dans l'autre expérience.

La *simple largeur* de l'hôte est donc un facteur essentiel de fécondation des œufs femelles chez le parasite; et de plus, la largeur de l'hôte se révèle être un facteur plus déterminant que la longueur.

Enfin, une dernière expérience importante vient d'être réalisée, celle consistant à présenter aux parasites deux types de grands cocons creux contenant une petite chrysalide, les premiers de ces cocons étant constitués d'un papier de soie normal, tandis que les autres étaient criblés de trous. Le résultat, spectaculaire au-delà de toute attente, fut que 100 % des cocons perforés produisirent des descendants mâles, alors que les cocons formés d'un papier intact donnèrent des femelles.

La *continuité du faux-cocon* est donc également un facteur externe primordial essentiel à la fécondation des œufs..., ce qui ouvre la voie à de nouvelles expériences fort intéressantes.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) *Contribution à l'étude des Hyménoptères*, n° 42 (*voir* n° 41, in *Vie et Milieu*, volume jubilaire, 1964 et *Macrolépidoptères*, n° 20, in *Z. Wien ent. Ges.*, 47, 1962, p. 28-65).

(2) J.-F. AUBERT, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1958, p. 1-116; *Entomophaga*, 4, 1959, p. 75-188.

(3) Durant les périodes au cours desquelles la Pimpline répond à la taille de l'hôte : *voir* AUBERT, 1959 et travaux ultérieurs.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés de la Faculté des Sciences de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Activité uricolytique comparée de quelques organes de Rongeurs : Souris, Rat, Cobaye, Lapin.* Note (*) de M. **Pierre Gayrel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'activité uricolytique d'homogénats de foie, de rein et de rate de quatre espèces de Rongeurs utilisées au laboratoire (Souris, Rat, Cobaye, Lapin) a été recherchée et éventuellement évaluée, sur des lots homogènes d'animaux de race et de souches pures, en utilisant la méthode spectrophotométrique différentielle dans l'ultraviolet.

Le nombre de Mémoires consacrés au catabolisme de l'acide urique est déjà considérable; il est curieux de constater, ainsi que le fait remarquer Terroine (1) combien, malgré cela, sont rares et imprécises les données acquises sur l'activité uricolytique comparée des divers tissus d'un même individu et sur celle des organes homologues d'espèces différentes. Cela tient, d'une part, à la diversité des méthodes mises en œuvre des conditions opératoires adoptées et, d'autre part, au fait que ces recherches [(2), (3), (4)] ont été effectuées sur des animaux de races ou de souches non précisées et en nombre très restreint.

Il nous a paru de quelque intérêt de reprendre cette étude dans des conditions expérimentales suffisamment strictes pour pouvoir permettre des comparaisons valables.

Notre expérimentation a d'abord porté sur un groupe zoologique, le super-ordre des Glires qui fournit au Laboratoire un nombre suffisant d'espèces bien sélectionnées. Les résultats rapportés dans la présente Note ont été obtenus sur des lots homogènes de sujets mâles appartenant aux espèces suivantes :

Souris blanche : *Mus musculus* L., var. albinos, souche Swiss;

Rat blanc : *Rattus norvegicus* Berkenhout, var. albinos, souche Wistar;

Cobaye : *Cavia porcellus* L., souche Hartley;

Lapin : *Oryctolagus cuniculus* L., race Fauve de Bourgogne.

Les animaux, reçus d'élevages spécialisés, sont conservés au Laboratoire pendant une période minimale de dix jours avant le début des essais; ils reçoivent un régime alimentaire équilibré : la température de l'animalerie est de $21 \pm 3°$.

Les sujets, mis à jeun par suppression de toute nourriture solide pendant les 15 h précédentes, sont sacrifiés, le matin, par section des carotides. Les organes prélevés immédiatement sont broyés (appareil de Potter-Elvehjem) dans du tampon glycine-soude, pH 9,35 à 4°.

L'activité uricolytique est déterminée par spectrophotométrie différentielle dans l'ultraviolet, selon une technique adaptée de celle de Kalckar (5). L'unité conventionnelle utilisée est représentée par la quantité d'enzyme qui, en présence de 10 ml d'une solution $3.10^{-5}$ M d'urate de

sodium à pH 9,35 et à 38°, transforme en 10 mn 33,3 % du substrat mis en œuvre.

Des trois organes étudiés (foie, rein, rate), seul le foie présente une activité uricolytique : ceci confirme les conclusions de Truszkowski et Goldmanowna ([3]), sauf en ce qui concerne le rein de Rat, auquel ces auteurs attribuaient un pouvoir uricolytique faible, mais non négligeable (15 % environ de celui du foie).

Les résultats relatifs au foie sont résumés dans le tableau suivant (*m* désigne la moyenne arithmétique des résultats et *s* l'écart-type de leur distribution).

| | | Souris. | Rat. | Cobaye. | Lapin. |
|---|---|---|---|---|---|
| Nombre d'animaux | | 18 | 18 | 15 | 13 |
| Poids de l'animal (g) | *m* | 28 | 121 | 358 | 2460 |
| | *s* | 2,54 | 18,6 | 44 | 296 |
| Poids du foie (g) | *m* | 1,59 | 5,08 | 13,8 | 63,0 |
| | *s* | 0,196 | 0,786 | 1,96 | 11,0 |
| Activité uricolytique, par gramme de tissus | *m* | 389 | 342 | 143 | 92 |
| | *s* | 54,3 | 68,2 | 28,4 | 27,3 |
| Activité uricolytique, pour l'organe entier | *m* | 615 | 1738 | 2012 | 5616 |
| | *s* | 92,9 | 461 | 480 | 1282 |

Les conclusions qui en découlent diffèrent sensiblement de celles de Truszkowski et Goldmanowna ([3]) pour qui l'activité uricolytique du *tissu* hépatique permettait le classement suivant :

Lapin > Rat > Cobaye > Souris.

Le pouvoir uricolytique hépatique total par individu croît avec la taille moyenne de l'espèce; par contre, rapportée au kilogramme d'animal, la capacité hépatique de dégradation de l'acide urique est d'autant plus forte que l'animal est plus petit (valeurs moyennes : Souris, 21 730; Rat, 14 364; Cobaye, 5 620; Lapin, 2 283).

Pour l'instant, ces constatations ne sauraient être tenues pour valables que dans le cadre des espèces étudiées : l'expérimentation que nous poursuivons actuellement sur d'autres espèces de l'ordre des Rongeurs permettra peut-être d'étendre leurs limites de validité.

(*) Séance du 16 mars 1964.

([1]) E. F. Terroine, *Le métabolisme nucléique*, C. N. R. S., Paris, 1960.
([2]) F. Battelli et L. Stern, *Biochem. Z.*, 19, 1909, p. 219.
([3]) R. Truszkowski et C. Goldmanowna, *Biochem. J.*, 27, 1933, p. 612.
([4]) D. Ruccia, *Boll. Soc. ital. Biol. sper.*, 34, 1958, p. 58.
([5]) H. M. Kalckar, *J. biol. Chem.* 167, 1947, p. 461.

(*Service de Zoologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.*)

BIOLOGIE. — *Inhibition de la division cellulaire de l'Amibe protée* (Chaos diffluens) *par les bleus de molybdène.* Note (*) de Mme **Lucienne Renaud** et M. **Pierre Renaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les bleus de molybdène contenant du molybdène pentavalent stoppent la division de *Chaos diffluens*. Cette constatation concorde avec celle faite sur la division d'*Ophryoglena mucifera*; elle complète l'étude de l'inhibition de la division chez les Protozoaires.

1. Lorsqu'on cherche à inhiber la division cellulaire, par un phénomène d'oxydation, il est indiqué de recourir aux dérivés des métaux qui sont dotés de plusieurs valences, puisque le changement de valence est à la base de l'action catalytique des diastases d'oxydoréduction. D'ailleurs la littérature mentionne le rôle inhibiteur de certains ions multivalents. Le rôle de l'acide métavanadique à l'égard des phosphatases est signalé par Courtois [(1), (2)]. Roffo (3) a trouvé que cet acide inhibe aussi les cultures de tissus normaux ou néoplasiques. Ces inhibitions pourraient s'expliquer par une oxydation sélective des phospholipides, que Morette a signalée (4).

Courtois (2) avait aussi trouvé que les acides molybdique et tungstique, ainsi que leurs combinaisons hétéropolyanioniques avec l'acide phosphorique inhibent les phosphatases acides, probablement par la formation de complexes, dont on connaît actuellement d'assez nombreux exemples pour le molybdène et le tungstène (1).

L'inhibition de la division des Ophryoglènes a été obtenue (5) au moyen des composés de tels métaux. Nous avons recouru au germanium que Tchakirian avait employé, avec succès, contre les tumeurs végétales (6) et animales (7). Mais cette inhibition a été étudiée davantage avec des dérivés molybdiques, $(NH_4)_2MoO_4$ pour commencer, puis avec l'acide phosphomolybdique. Les dérivés qui se sont révélés les plus actifs contenaient du bleu de molybdène, qui ne fut, au début qu'une impureté avant d'être produit systématiquement.

Comme la littérature récente [(8), (9)] sur la thérapeutique par le molybdène et sur la toxicité de ce corps ne mentionne rien sur de tels composés, nous avons étudié spécialement leur effet inhibiteur.

2. Préparation des bleus de molybdène. — Ces « bleus » (10) qui sont des combinaisons complexes d'atomes de molybdène hexavalents et pentavalents, se divisent en deux grandes catégories : les bleus isopolyanioniques et les bleus hétéropolyanioniques.

1° Les bleus isopolyanioniques, stables en milieu acide, sont obtenus par réduction partielle d'un sel simple, tel que le molybdate d'ammonium ou de sodium. Cependant leur application biologique exige la neutralisation de leur acidité. Ils se décomposeraient alors s'ils n'étaient pas

transformés, du moins en partie, en dérivés polyanioniques du deuxième type. Cette transformation peut être due, soit à l'introduction de l'anion phosphorique par le phosphate disodique qui les neutralise, en donnant des phosphomolybdates, soit à la réaction de la silice des récipients en verre, qui donne des silicomolybdates. Quoiqu'ils soient d'un titre incertain en hétéropolyanion, ces bleus ont une concentration en molybdène pentavalent qui peut être précisée par manganimétrie.

2° Les bleus stables en milieu acide, neutre, ou basique, dérivent des isopolyanions phospho- ou silicomolybdiques. Nous avons utilisé l'acide phosphomolybdique (pur du commerce, pour analyses) qui donne l'anion $[PO_4(MoO_3)_{12}]^{---}$. Cet anion a été réduit partiellement de deux façons différentes :

*a.* Pour les « bleus au magnésium », les plus utilisés, la solution 0,20 molaire en $MoO_3$ de l'acide phosphomolybdique a été ultrasonnée en présence d'un barreau de magnésium, jusqu'à l'obtention de la teneur maximale en Mo (V), titré au permanganate, soit 6 % de la concentration initiale en Mo (VI). La concentration en Mo (V) est alors voisine du titre pondéral 1/6 000 mentionné dans la Note ([5]); et qui résultait de la même préparation.

*b.* Pour les « bleus à l'étain » une même solution 0,20 M a été réduite par une solution chlorhydrique de $SnCl_2$, puis neutralisée par la soude et filtrée, afin d'éliminer les hydroxydes d'étain. Ces bleus atteignent une concentration en Mo ([5]) de 60 %, donc décuple de la précédente.

Les solutions de bleu sont amenées au pH 7, puis étendues à diverses concentrations, avant d'être ajoutées à volume égal à chaque milieu de culture de *Colpidium colpoda*, qui est la nourriture habituelle de l'Amibe protée. Pour chacune des solutions, dont nous mentionnons la concentration effective, après cette dilution, nous avons préparé six milieux identiques et nous avons placé une Amibe dans chacun d'eux. Parallèlement, nous avons placé six Amibes témoins dans des milieux de culture normaux, exempts de molybdène.

3. Résultats des expériences. — 1° *Solutions* $S_1$ (0,040 M) *et* $S_2$ (0,020 M) *en* Mo (VI), *à* 6 % *de* Mo (V), *de « bleu* Mg ». — Les *Colpidium* meurent en 24 h et les Amibes s'enkystent en 3 jours. Les kystes de la solution $S_1$ remis 2 jours plus tard dans un milieu normal de culture se désagrègent en quelques jours. Cette solution est donc léthale. Pour les kystes de $S_2$, remis 2 jours plus tard dans leur milieu normal, les uns meurent tandis que les autres se désenkystent au bout de 3 à 4 jours; et les Amibes qui ont subi cette transformation ont été ensuite observées pendant deux semaines, sans qu'elles présentent de division.

2° *Solutions* $S_3$ (0,010 M) *et* $S_4$ (0,005 M) *en* Mo (V), *avec* 6 % Mo (VI) *de « bleu* Mg ». — Les *Colpidium* s'enkystent en 3 à 4 jours, alors que la division des Amibes est stoppée. Dans ces solutions, les Amibes ne se sont pas encore divisées au bout de 15 jours, alors que les témoins placés

dans leur milieu normal, exempt de molybdène, se sont divisés au bout de 4 jours et que, au bout de 15 jours chacun a engendré de 20 à 30 descendants. On notera que les Amibes de ces solutions ont été nourries régulièrement de *Colpidium* en bon état, lorsque les *Colpidium* précédents se trouvaient enkystés, les Amibes semblant refuser ces derniers. L'introduction de l'eau contenant les nouveaux Infusoires s'accompagnait, naturellement, d'une addition de liqueur molybdique, de façon à maintenir constante la concentration en molybdène. Dans les solutions de cette gamme de concentrations, les Amibes conservent leur comportement normal, en particulier elles ne s'enkystent pas et continuent à se nourrir de *Colpidium*, cependant que leur division reste inhibée.

TABLEAU I.

| | Solution. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $S_1$. | $S_2$. | $S_3$. | $S_4$. | $S'_4$. | $S''_4$. | $S_5$. |
| Molarité $M_0$ (VI) ...... | 0,0400 | 0,0200 | 0,0100 | 0,0050 | 0,0050 | 0,0020 | 0,0002 |
| Rapport $M_0(V)/M_0(VI)$. | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,00 | 0,60 | 0,60 |
| Molarité $M_0$ (V) ....... | 0,0024 | 0,0012 | 0,0006 | 0,0003 | 0,0000 | 0,0030 | 0,0003 |
| Effets sur *Chaos*....... | Enkystement suivi de mort | Enkystement avec survie | Division stoppée | | Effet nul | Enkystement suivi de mort Id. pour *Colpidium* | Début d'enkystement. Enkystement de *Colpidium* |

Des *Colpidium* enkystés dans la solution $S_1$ sont remis au bout de 2 jours dans leur milieu normal, après avoir été passés plusieurs fois dans l'eau, afin d'éliminer le molybdène. Ils se désenkystent en 3 jours. Deux séries d'expériences, dans lesquelles ces *Colpidium* servent à nourrir des Amibes, sont alors effectuées. La première série a lieu après un délai de 2 jours (délai donnant l'assurance que les vacuoles digestives des Infusoires ne contiennent plus de molybdène), la deuxième série après un délai de 8 jours. Dans les deux cas, les Amibes nourries de ces *Colpidium* n'étaient pas divisées au bout de 12 jours, alors que les Amibes témoins étaient toutes divisées au bout de 4 jours. Il semble également que les *Colpidium* désenkystés ne prolifèrent plus.

3° *Solution* $S'_4$ (0,005 M) *d'acide phosphomolybdique non réduite et exempte de bleu.* — Cette solution purement hexavalente n'exerce aucun effet sur les Amibes, qui se divisent en même temps que les témoins, ni sur les *Colpidium.* Cette solution essayée sur des Paramécies les laisse vivre normalement, alors que $S_4$ les tue. Ces résultats diffèrent notablement de ceux que Courtois ([2]) avait obtenus avec Mo (VI), mais sur des extraits de phosphatases et non sur des organismes vivants.

4° *Solutions de bleus à l'étain :* $S''_4$ (0,005 M) *et* $S_5$ (0,0005 M) *en* Mo (VI). — Malgré leur concentration décuple en Mo (V), elles ne tuent pas immédiatement les Amibes qui se trouvent toutes enkystées, 3 jours plus tard. Les *Colpidium* subissent la même transformation, mais dans la solution $S''_4$

ils sont tués après enkystement. Ces résultats sont analogues à ceux que donnent les solutions $S_1$ et $S_2$, ce qui est normal. En effet les concentrations récapitulées dans le tableau ci-contre en Mo (V) montrent que celle de $S_3$ est inférieure à celle de $S_2$ et égale à celle de $S_4$. Le cas de $S_3$ montre donc qu'un facteur toxique autre que Mo (V) est intervenu : très probablement de l'étain est passé dans le filtrat, malgré une valeur correcte du pH fixé à la valeur théorique de précipitation [11], peut-être sous forme de complexe que la neutralisation décomposerait. Il résulte de ces essais de bleus à préparation rapide, que les seuls bleus qui puissent être utilisés à l'avenir, sont les bleus au magnésium.

4. Conclusion. — Il est curieux de constater que le molybdène le plus actif n'est pas hexavalent mais pentavalent. Le mécanisme de cette inhibition de la division mitotique ne relèverait donc pas d'une oxydation, mais plutôt de l'intervention d'une diastase, dans la constitution de laquelle participerait Mo (V). L'addition à un organisme de Mo (VI) exigerait sa réduction à l'état de Mo (V) pour qu'il puisse intervenir. Il est intéressant de constater l'inhibition de la division de *Chaos* nourri de *Colpidium* enkystés sous l'action du bleu; et de rapprocher ces résultats de ceux que Courtois [2] et Roffo [3] ont obtenus avec un autre dérivé pentavalent : l'acide métavanadique.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 12, p. 52.

(2) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 523 et *Enzymologia*, 13, 1949, p. 183.

(3) *Ann. Physiol. Physicochim. Biol.*, 7, 1931, p. 649.

(4) *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 639 et *Produits pharmaceutiques*, 11, 1956, p. 311.

(5) H. Mugard et P. Renaud, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 197.

(6) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1097.

(7) *Ann. Inst. Pasteur*, 68, 1942, p. 461.

(8) L. Vignoli et J. P. Defretin, *Biologie médicale*, 52, n° 3, 1963, p. 319-382.

(9) S. Capilna, E. Ghizari et L. Abader, *Acad. Popul. Romine, Studii Cercetari Fiziol.*, 8, n° 1, 1963, p. 75.

(10) P. Souchay, *Polyanions et polycations*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 143.

(11) G. Charlot, *Théorie et méthode nouvelle d'analyse*, Masson, Paris, 1949, p. 220.

(*Laboratoire de Biologie animale, C. P. E. M., série* A,
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

## *ERRATUM.*

(*Comptes rendus* du 16 mars 1964.)

Note présentée le 9 mars 1964, de M. *Paul-Louis Fournier* et Mlle *Yvonne Dupuis*, Épaississement généralisé du squelette sous l'effet de l'administration continuelle du lactose :

Page 3090, planche I, *au lieu de* Radiographies de rats de 15 mois ayant continuellement reçu : 1, *en haut*, de la vitamine D; 2, *en bas*, du lactose (réduit au 1/2), *lire* Radiographies de rats de 15 mois ayant continuellement reçu : 1, *en bas*, de la vitamine D; 2, *en haut*, du lactose (réduction au 1/2).

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Les phénomènes d'électrotonus dans le nerf d'Akiyama.* Note de M. **Pierre Carricaburu** et Mme **Victoria Hammiche-Antonini**, transmise par M. Léon Binet.

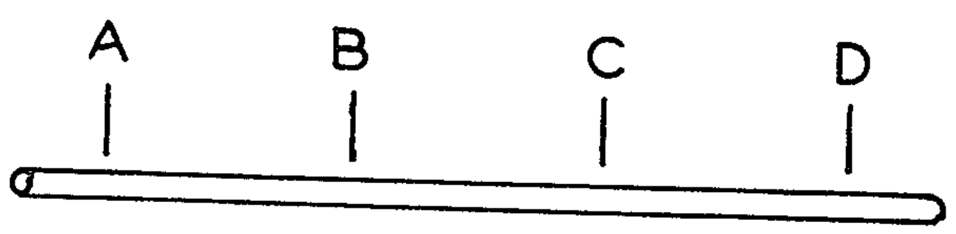
On sait que le nerf d'Akiyama [1], constitué par un fil de fer plongé dans une solution de nitrate d'argent acidifiée par de l'acide nitrique, présente de nombreuses propriétés comparables à celles du nerf vivant. Citons, par exemple : les lois d'excitation [2], la tendance aux oscillations spontanées [3], les modifications d'impédance au cours de la propagation de l'influx [4]. Nous avons cherché à mettre en évidence les phénomènes d'électrotonus. Pour cela, nous avons réalisé un nerf au moyen d'un fil de fer de 2 mm de diamètre et de 15 cm de longueur, plongé dans une solution de nitrate d'argent à 2 %. Le pH est ajusté à 1,9 par addition d'acide nitrique. Quatre électrodes de platine disposées comme il est indiqué sur la figure, servent d'une part à polariser le nerf pour le mettre en état d'électrotonus, d'autre part à recueillir les tensions produites par l'électrotonus physique. Ces quatre électrodes sont distantes l'une de l'autre de 35 mm, leur extrémité se trouve à environ 1 mm du nerf. Une pile et un rhéostat permettent d'appliquer une tension réglable d'électrotonus.

Résultats. — Nous avons mis en évidence d'une part l'électrotonus physique, d'autre part l'électrotonus physiologique.

1° *Électrotonus physique.* — Faisant passer un courant continu entre les électrodes C et D, et plaçant un microampèremètre entre les électrodes A et B, nous mesurons un courant de sens et d'intensité fonctions du courant d'électrotonus passant entre les électrodes C et D. Par exemple, si C est positive et D négative, nous recueillons entre A et B un courant de sens tel que A est négative et B positive. Si nous inversons les polarités de C et D, la polarité de A et B s'inverse aussi. L'intensité passant entre A et B est fonction croissante non linéaire de l'intensité passant entre C et D. C'est ainsi que si l'on applique entre C et D une tension de 2,3 V, C étant positive, on mesure entre A et B une intensité de 10 μA. Si, par contre, C est négative, la différence de potentiel étant maintenue à 2,3 V, on mesure une intensité de 280 μA. Si nous appliquons une tension de 3 V, on mesure 13 μA si C est positive et 500 μA si C est négative.

2° *Électrotonus physiologique.* — Nous appliquons entre les électrodes C et D une tension comprise entre 2 et 3 V, puis nous excitons le nerf au moyen d'une impulsion de courant. Nous constatons que la vitesse de l'influx varie très fortement dans les zones d'électrotonus. C'est ainsi que cette vitesse est augmentée dans la région d'anélectrotonus et diminuée dans la région de cathélectrotonus, cette diminution de vitesse pouvant aller jusqu'à la section physiologique du nerf.

DISCUSSION. — Nous avons ainsi mis en évidence, d'une part l'électrotonus physique, d'autre part l'électrotonus physiologique, du moins en ce qui concerne la vitesse de propagation. Ces phénomènes sont exactement ceux qu'on observe sur le nerf réel, au signe près en ce qui concerne l'électrotonus physiologique. En effet, dans le nerf réel, c'est l'anélectrotonus qui produit une diminution de vitesse de propagation avec section




physiologique, tandis que le cathélectrotonus, au contraire, entraîne une augmentation de vitesse. Cette différence n'est pas surprenante. On sait, en effet, que l'influx est, dans le nerf vivant, une onde de négativité, en ce sens que l'axone étant normalement polarisée plus à l'extérieur et moins à l'intérieur, l'influx produit une inversion de cette polarisation. Dans le nerf d'Akiyama, au contraire, l'extérieur est normalement négatif par rapport à l'intérieur et l'influx est ici une onde de positivité. Dans les deux nerfs, l'hyperpolarisation et la dépolarisation ont respectivement les mêmes effets. L'hyperpolarisation s'accompagne d'une diminution de la vitesse, la dépolarisation d'une augmentation de cette vitesse. Or, dans le nerf réel, c'est l'anélectrotonus qui entraîne l'hyperpolarisation, tandis que dans le nerf d'Akiyama, cette hyperpolarisation est due au cathélectrotonus. Il n'est donc pas étonnant de retrouver dans l'anélectrotonus du nerf d'Akiyama, les phénomènes qui dans le nerf réel sont produits pas le cathélectrotonus.

(1) P. CARRICABURU, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 2048.
(2) P. CARRICABURU, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 866.
(3) P. CARRICABURU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 906.
(4) P. CARRICABURU et M. H. FILLIOL, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 328.

*(Laboratoire de Biophysique de la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie d'Alger.)*

BIOCHIMIE. — *Influence du pH et de la force ionique sur le spectre d'absorption à basse température du cytochrome $b_5$ purifié.* Note (*) de M^mes **Rosine Poltoratsky-Bois** et **Paulette Chaix**, présentée par M. Jean Roche.

Le cytochrome $b_5$ partiellement purifié à partir de microsomes de foie de porc, présente à l'état réduit et à basse température, un spectre d'absorption avec deux bandes $\alpha$ : $\alpha_1$ = 552 mμ, $\alpha_2$ = 558 mμ, et deux bandes $\beta$ : $\beta_1$ = 525 mμ, $\beta_2$ = 532 mμ. Nous avons observé, en fonction du pH et de la force ionique du milieu, des variations de ce spectre, qui portent surtout sur l'intensité relative des deux bandes $\alpha$.

A température ordinaire, le spectre d'absorption du cytochrome $b_5$ purifié, est caractérisé, à l'état réduit, par les bandes : $\gamma$ = 423 mμ, $\beta$ = 527 mμ, $\alpha$ = 556 mμ [(1), (2)].

Nous avons vu que le spectre d'absorption à basse température du cytochrome $b_5$ purifié, en solution (3), présente deux bandes $\beta$ : $\beta_1$ = 525 mμ, $\beta_2$ = 532 mμ, et deux bandes $\alpha$ : une bande $\alpha_1$ = 552 mμ principale, et une bande $\alpha_2$ = 558 mμ plus ou moins marquée, cette variation semblant dépendre du pH et de la force ionique de la solution.

Ce spectre diffère de celui du cytochrome $b_5$ encore associé aux microsomes (*fig.* 1), qui est stable vis-à-vis des variations de pH et de la force ionique.

Ces observations préliminaires nous ont conduites à faire une étude systématique des variations du spectre du cytochrome $b_5$ en solution, en fonction du pH et de la force ionique du milieu.

*Méthodes.* — Le cytochrome $b_5$ est préparé à partir de microsomes de foie de porc, suivant une méthode précédemment décrite (3), comportant

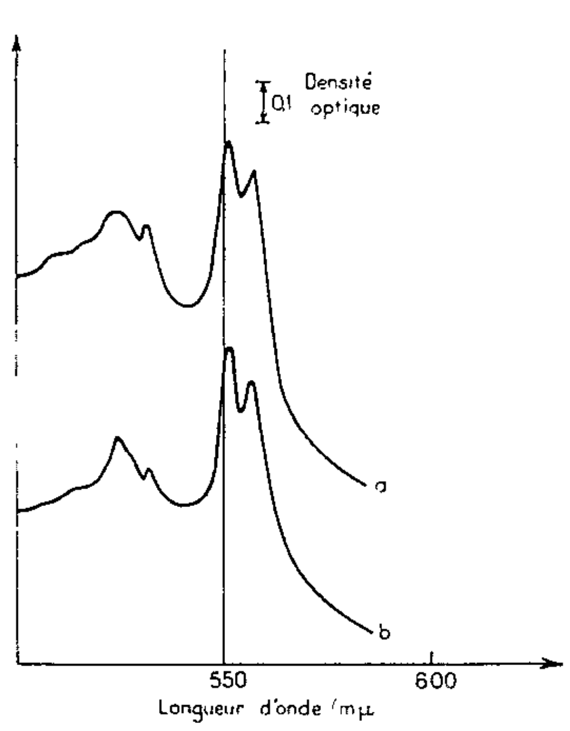



Fig. 1. — Spectre à — 190° du cytochrome $b_5$ encore lié aux microsomes.
(*a*) Réduction par $NADH_2$, 3.10⁻³ M.
(*b*) Réduction par l'hydrosulfite, 3.10⁻³ M (solution préparée en atmosphère pur).
Épaisseur de la préparation : *e* = 1 mm.

une solubilisation par la pancréatine ou la trypsine et des purifications par précipitation fractionnée au sulfate d'ammonium et par chromatographie sur colonne d'hydroxylapatite.

Partant d'une préparation de cytochrome $b_5$ purifié en solution dans un tampon phosphate pH 7,0, nous avons amené une série de prises d'essai de 5 ml à des pH différents, en ajoutant HCl ou NaOH 2N. La réduction du cytochrome $b_5$ a été obtenue par addition d'hydrosulfite de sodium ($3.10^{-3}$ M, préparé en atmosphère d'azote pur). Les spectres de différents

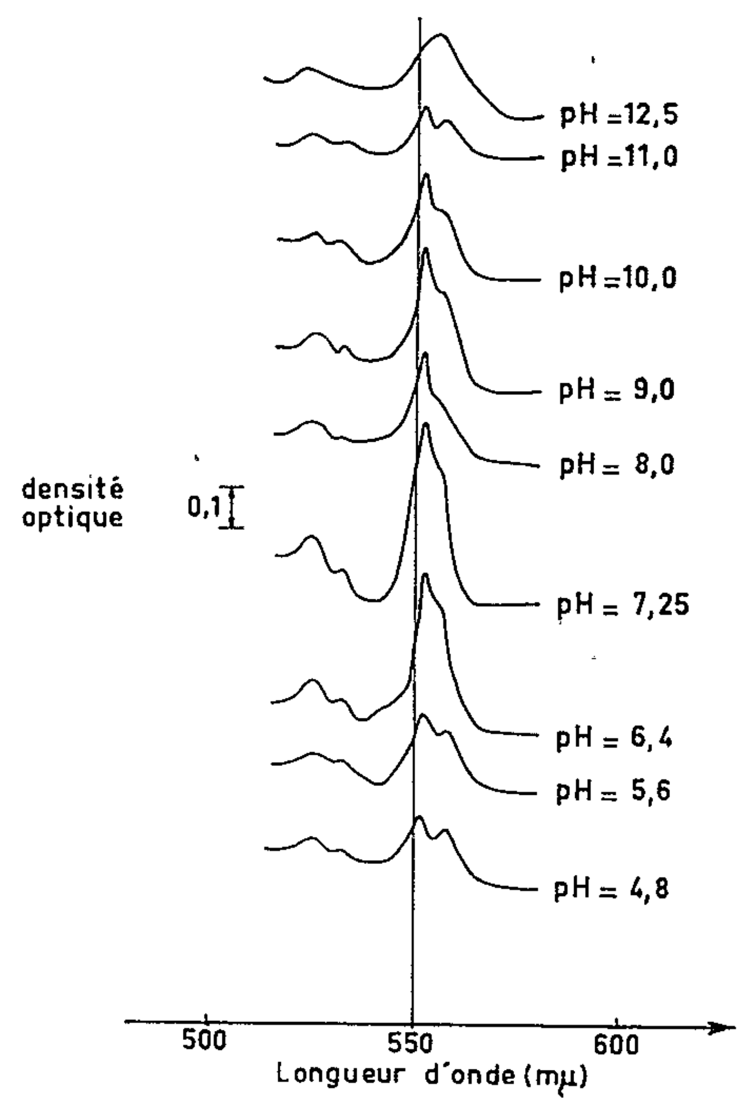



Fig. 2. — Spectres à basse température d'une solution de cytochrome $b_5$ réduit ($5,9.10^{-6}$ mole/l), solubilisé par la pancréatine, dans du tampon phosphate 0,1 M. Épaisseur de la préparation : $e = 5$ mm.

essais ont été enregistrés, à température ordinaire avec le spectrophotomètre enregistreur « Lérès T-2 D », et à basse température suivant la méthode Chaix et Petit [4]. Nous n'avons pas enregistré de spectres à des pH inférieurs à 4, ni à des pH supérieurs à 12. En effet, vers pH 3-4, la coloration rose de la solution de cytochrome $b_5$ disparaît, et il se forme un léger précipité blanchâtre : le cytochrome s'est scindé en apoprotéine et protohème; et, vers pH 12, la solution devient légèrement verdâtre, et présente après réduction le spectre d'un protohémochromogène.

*Résultats.* — On constate que les changements de pH et de la force ionique ne provoquent pas de déplacement des bandes γ, β, α du cytochrome $b_5$ à l'état réduit, quand les spectres sont enregistrés à température ordinaire.

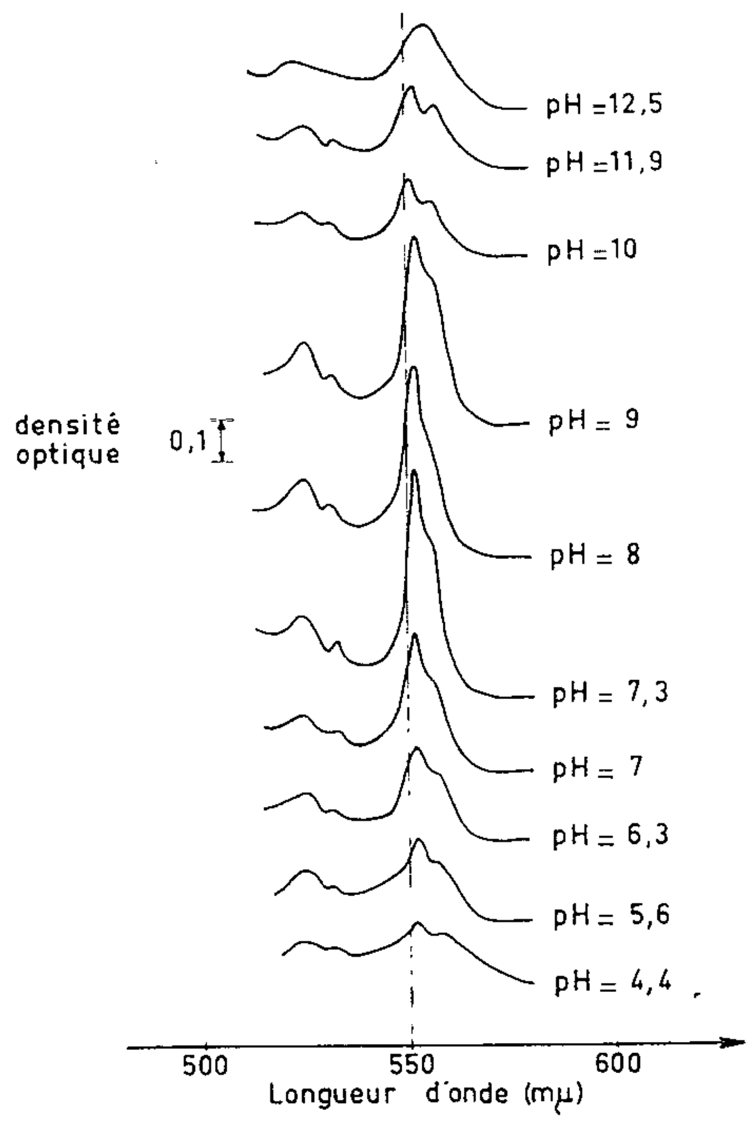



Fig. 3. — Spectres à basse température d'une solution de cytochrome $b_5$ réduit ($6,3.10^{-6}$ mole/l), solubilisé par la trypsine, dans du tampon phosphate 0,1 M. Épaisseur de la préparation : $e = 5$ mm.

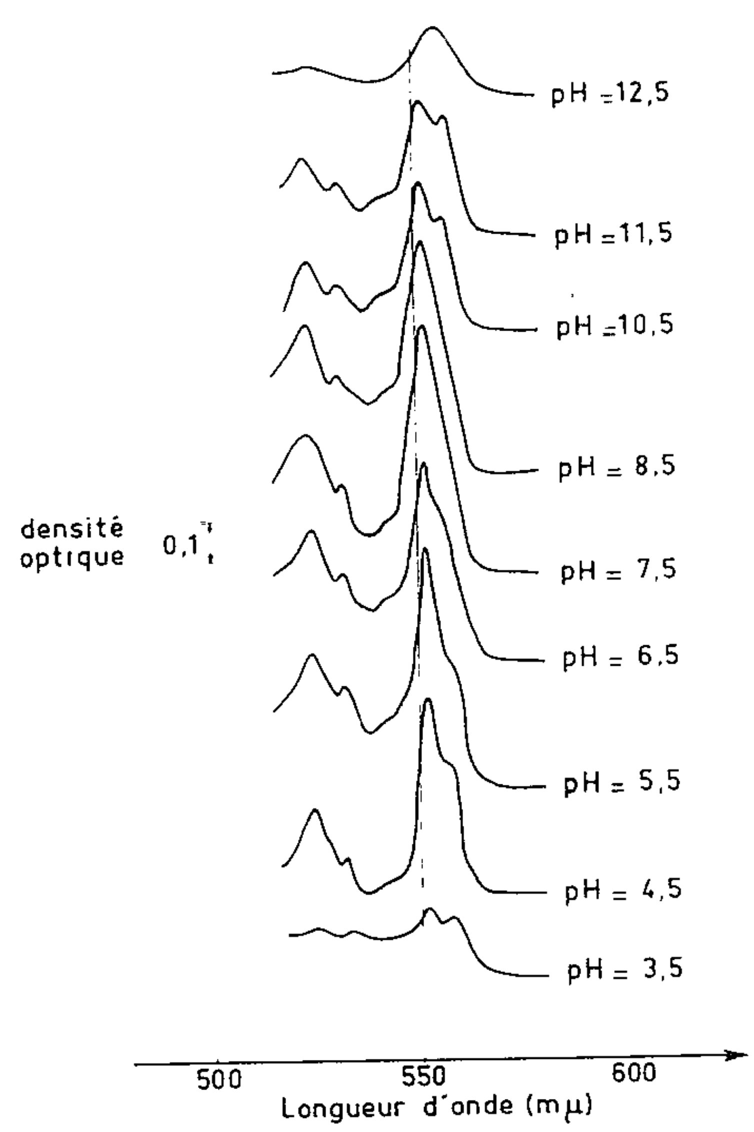



Fig. 4. — Spectres à basse température d'une solution de cytochrome $b_5$ réduit ($3,4.10^{-5}$ mole/l), solubilisé par la pancréatine, dans du tampon phosphate 0,025 M. Épaisseur de la préparation : $e = 5$ mm.

Au contraire, quand les spectres sont enregistrés à basse température, on constate des variations importantes : les figures 2 et 3 montrent les spectres obtenus à différents pH, avec un tampon phosphate 0,1 M, avec des solutions de cytochrome $b_5$ solubilisé, soit par la pancréatine (*fig.* 2), soit par la trypsine (*fig.* 3). Si la concentration du tampon phosphate est plus faible (0,025 M), le cytochrome $b_5$ présente à différents pH les spectres reproduits par la figure 4.

On voit que les variations spectrales en fonction du pH et de la force ionique portent surtout sur l'intensité relative des deux bandes $\alpha$. Pour une concentration en phosphate 0,1 M, aux pH 4-5 et 10-11, les deux bandes $\alpha$ sont bien nettes et séparées, tandis qu'aux pH voisins de la neutralité, il n'existe plus qu'une seule bande $\alpha = 553$ mµ, avec un épaulement à 558 mµ. Quand la concentration en phosphate est plus faible (0,025 M), il y a, en gros, les mêmes variations en fonction du pH, sauf que, pour les pH voisins de 7, l'épaulement à 558 mµ est inexistant, et qu'il n'y a plus qu'une seule bande $\alpha = 552$ mµ symétrique.

Les deux bandes $\beta$ ne présentent pas de variations.

Il est très intéressant de noter que le spectre à basse température du cytochrome $b_5$ en solution, aux pH voisins de 4 et de 10-11, ressemble beaucoup à celui du cytochrome $b_5$ encore lié aux microsomes (*fig.* 1).

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) P. STRITTMATTER et S. F. VELICK, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 253.

(2) D. GARFINKEL, *Arch. Biochem. Biophys.*, 71, 1957, p. 111.

(3) R. POLTORATSKY et P. CHAIX, 1964 (sous presse).

(4) P. CHAIX et J. F. PETIT, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 66.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences,*
96, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'existence de deux populations de globules rouges chez les femmes hétérozygotes pour le déficit en glucose-6-phosphate déshydrogénase. Démonstration par spectrophotométrie sur globules rouges examinés individuellement.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Dreyfus, Marcel Bessis** et **Jean-Claude Kaplan** (1), présentée par M. Robert Debré.

Incubation, dans des conditions précises, du sang des hétérozygotes, methémoglobinisé par le nitrite de sodium, avec du glucose et du bleu de Nil.

L'examen des courbes spectrophotométriques des globules rouges cellule par cellule, montre l'existence de deux populations, l'une contenant de la methémoglobine, l'autre de l'oxyhémoglobine. Ces résultats confirment la théorie de la structure en mosaïque des hétérozygotes et donc du chromosome X chez la Femme.

En 1961, Lyon (2) a proposé une théorie qui conduit à considérer la femme comme une mosaïque en ce qui concerne le chromosome X. Le gène d'une enzyme, la glucose-6-phosphate déshydrogénase (G-6-P-D), est porté par le chromosome X; l'étude des femmes hétérozygotes pour le déficit en cette enzyme permet de mettre à l'épreuve cette théorie. Celle-ci prévoit en effet que ces femmes possèdent deux populations de globules rouges, l'une normale, l'autre totalement déficiente en G-6-P-D. Les expériences de Beutler et Baluda (3), par séparation des deux populations grâce à une technique complexe, et de Davidson et coll. (4), par l'étude de clones provenant de cellules cutanées isolées, ont fourni de fortes présomptions en faveur de cette thèse.

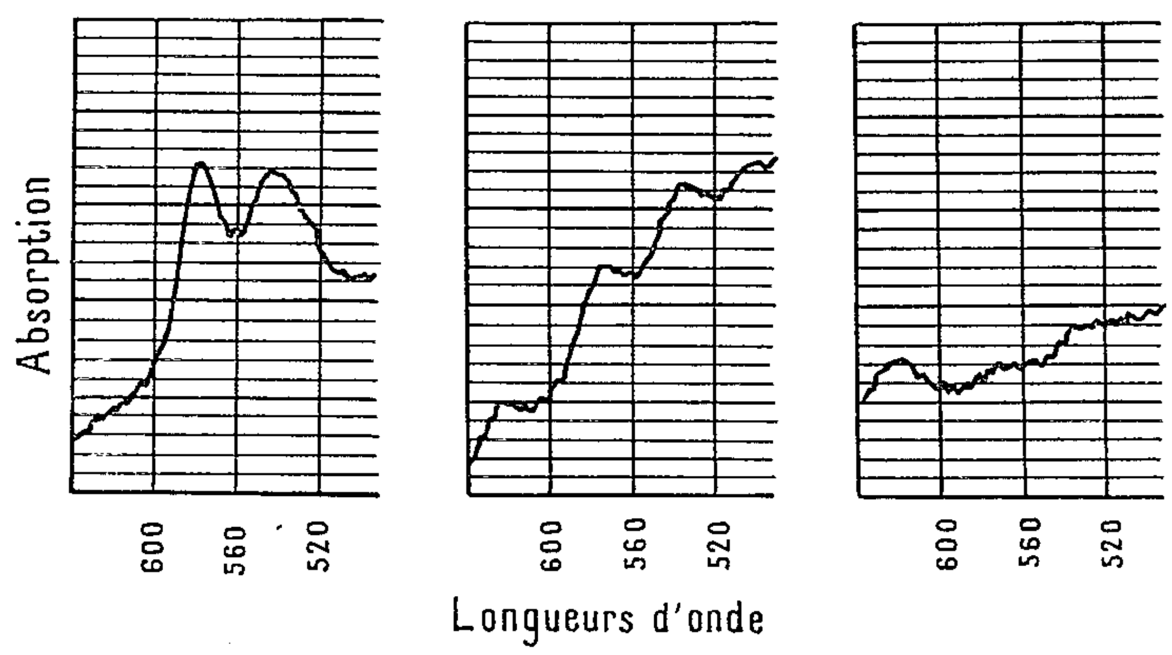
Il nous a semblé qu'on pouvait en obtenir une démonstration directe en utilisant un microspectrophotomètre qui permet l'enregistrement du spectre d'absorption des globules rouges (c'est-à-dire essentiellement de l'hémoglobine), cellule par cellule. En fait nous avons mesuré l'absorption sur une surface de 3 $\mu$ de diamètre dans chaque globule rouge. Nous avons considéré uniquement la région visible du spectre, qui seule fournit des courbes caractéristiques. On obtient ainsi des spectres comparables à ceux que donne une solution pour un spectrophotomètre, comme le montre la figure 1.

Le principe de la méthode est le suivant : après incubation en présence de glucose et de bleu de Nil, des globules rouges normaux methémoglobinisés montrent à nouveau un spectre d'oxyhémoglobine; les globules déficients restent methémoglobinisés. L'expérience est faite dans des conditions déterminées de temps, de pH et de températures, telles qu'il n'y ait pas d'interactions entre deux populations de globules rouges, l'une déficiente, l'autre normale, expérimentalement mêlées (5).

Dans ces conditions, les courbes d'absorption de l'hémoglobine doivent montrer s'il existe deux populations de cellules, l'une normale, l'autre methémoglobinisée, ou si toutes les cellules sont du type intermédiaire.

L'expérience a été conduite selon la technique décrite par Beutler et coll. (5). Les globules sont lavés dans une solution physiologique, puis

methémoglobinisés par une solution de nitrite de sodium. Ils sont ensuite lavés huit fois par la solution physiologique tamponnée à pH 7,4, par un tampon phosphate M/100, et mis à incuber dans le même milieu en présence de glucose $2,7.10^{-2}$ M et de bleu de Nil ($1,5.10^{-5}$ M). L'incubation s'effectue à 37° à l'air dans l'agitateur de Dubnoff. Au bout de 3 h, les globules sont refroidis à 0° pour arrêter la réaction. Ils sont alors examinés individuellement dans le champ de l'appareil et leur spectre est enregistré. Ces conditions d'incubation mettent en jeu la voie de synthèse des pentoses, dont la glucose-6-phosphate déshydrogénase est l'un des principaux maillons. Dans les globules rouges normaux, au bout de 3 h, la methémoglobine est entièrement réduite et toutes les hématies examinées montrent




Spectres enregistrés sur une zone de 3 μ de diamètre :
*à gauche* : oxyhémoglobine (pics à 580 et 540 mμ);
*au centre* : intermédiaire (pics à 580 et 540 mμ);
*à droite* : methémoglobine (pic à 630 mμ).

le spectre de l'oxyhémoglobine. Dans un temps plus court, on observe des spectres intermédiaires, traduisant une réduction partielle de la methémoglobine.

Trois femmes hétérozygotes, présentant un taux de G-6-P-D inférieur à la normale, et ayant chacune un fils déficient à activité nulle, ont été examinées. Le tableau I montre, d'une part, leur taux enzymatique, d'autre part, le résultat de l'examen des spectres de leurs globules, classés en oxyhémoglobine ($HbO_2$), methémoglobine (MHb) et intermédiaires.

TABLEAU I.

| | G-6-P-D. | Nombre de courbes. | $HbO_2$. | MHb. | Intermédiaires. | Douteux. | % de globules complètement MHb. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mme T | 2,0 | 50 | 11 | 39 | 0 | 0 | 78 |
| Mme S | 4,0 | 40 | 17 | 22 | 1 | 0 | 55 |
| Mme C | 4,0 | 40 | 14 | 21 | 5 | 0 | 52,5 |
| Témoin (après 2 h) | 12,0 | 50 | 50 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Témoin incubé 40 mn à 37° | 12,0 | 40 | 9 | 5 | 26 | 0 | – |

Comme le montre le tableau, le nombre des courbes classées comme intermédiaires est minime. 95 % des courbes peuvent être classées comme oxyhémoglobine ou comme methémoglobine et l'existence de deux populations apparaît extrêmement probable.

*En conclusion*, l'examen spectrophotométrique des globules rouges cellule par cellule, permet d'affirmer l'existence de deux populations différentes de globules rouges dans le même sang, confirmant la théorie de la mosaïque. Cette méthode pourra permettre d'entreprendre d'autres recherches enzymologiques sur des cellules vivantes examinées individuellement.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles N. Mercier et Y. Alexandre.

(2) M. F. Lyon, *Nature*, 190, 1961, p. 372.

(3) E. Beutler et M. C. Baluda, *Lancet*, 7326, 1964, p. 189.

(4) R. G. Davidson, H. M. Nitowsky et B. Childs, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 50, 1963, p. 481.

(5) E. Beutler, M. Yeh et V. F. Fairbanks, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 9.

(*Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale, Hôpital des Enfants Malades* et *Centre National de Transfusion Sanguine, Paris.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 13 AVRIL 1964

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

---

## CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée que le **CONGRÈS INTERNATIONAL DE PHYSIQUE NUCLÉAIRE** aura lieu à Paris les 2 et 8 juillet 1964 au Palais de l'U.N.E.S.C.O.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE** : *Les groupes sanguins, Techniques usuelles d'immuno-hématologie*, par M. JEAN M. FINE dont il a écrit la *préface*;

— par M. **EDMOND SERGENT** : *Contribution de l'Institut Pasteur d'Algérie à la connaissance humaine du Sahara* 1900-1960, par lui-même et M. LOUIS PARROT;

— par M. **PIERRE LÉPINE** : *Sir Henry Cavendish ou l'homme qui a pesé la Terre*, présenté par lui-même et M. JACQUES NICOLLE.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **GEORGES CHAUDRON** le Tome II d'une monographie sur l'*Oxydation des métaux* publiée sous la direction de M. JACQUES BÉNARD;

— par M. **PIERRE LÉPINE** : *Les nucléases, application à l'étude des acides nucléiques*, par M. MICHEL PRIVAT DE GARILHE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Colloque International sur *La rétention et la migration des ions radioactifs dans les sols*, Saclay, 16, 17, 18 octobre 1962.

2° *L'Antibiogramme, sensibilité et résistance des bactéries aux antibiotiques*, par Y. A. CHABBERT.

3° Faculté des Sciences de l'Université de Paris : *Recherches sur la préparation de l'homovératrylamine et sur son utilisation pour des synthèses de composés bis-isoquinoléiques*, par Claude Viel (Thèse).

4° A Symposium : *Pacific Basin Biogeography*, par J. Linsley Gressitt (Tenth Pacific science Congress, Honolulu, Hawaii, 1961).

5° Académie des Sciences de Bulgarie : *Encyclopédie bulgare abrégée*, Tome 1.

6° *Fornlämningar och bebyggelse*, par Björn Ambrosiani (Thèse, Uppsala).

7° Académie de la République populaire Roumaine : *Cromoplasticitatea*, par St. Bălan, S. Răutu, V. Petcu.

8° Id. *Œuvres choisies* de G. Marinesco, Tome II.

## INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Bernard Halpern**, élu Membre libre le 24 février 1964, en remplacement de M. *Camille Gutton*, décédé, est introduit en séance par M. le **Secrétaire perpétuel** pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **Président** donne lecture de la note publiée au *Journal officiel de la République française* annoncant que, par décret en date du 8 avril 1964, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

## ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Marcel Casteras** et **Roman Kozlowski** sont élus Correspondants pour la Section de Géologie en remplacement de MM. *André Duparque* et *Bernhard Peyer*, décédés.

## DÉSIGNATIONS.

M. **Clément Bressou** est désigné pour représenter l'Académie dans le **Conseil de Perfectionnement de l'Institut National Agronomique** en remplacement de M. *Raoul Combes*, décédé.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

La Section de Géométrie, par l'organe de M. **Paul Montel** remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Jacques Hadamard* :

| | | |
|---|---|---|
| *En première ligne*.......... | M. | **Paul Lévy** |
| *En deuxième ligne*.......... | M. | **Szolem Mandelbrojt** |
| *En troisième ligne* ex æquo *et par ordre alphabétique*.. | MM. | **Henri Cartan**<br>**Gustave Choquet**<br>**Jean Favard**<br>**Laurent Schwartz** |
| A ces noms, l'Académie adjoint celui de.............................. | M. | **Paul Dubreil** |

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 40 m.

R. C.

## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la saturation de l'axiome trouvé par Łukasiewicz pour le calcul propositionnel* C-o *à foncteurs variables.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

En 1951 Łukasiewicz (1) a formalisé le calcul propositionnel C-o à foncteurs variables au moyen d'un seul axiome et des règles de substitution et du *modus ponens*, en prenant pour axiome

$$C\partial CooC\partial o\partial p.$$

Il a démontré que si P est une tautologie où ne se rencontre aucun foncteur variable, alors P est démontrable. Meredith (2) lui aussi a donné une formalisation de ce même calcul en se servant d'un seul axiome, à savoir

$$C\partial\partial o\partial p$$

et des règles de substitution et du *modus ponens*; il a été démontré que dans cette formalisation *toute* tautologie est démontrable.

L'objet de cette Note est de démontrer (3) que le système de Łukasiewicz est en effet saturé dans un sens tout aussi fort que celui de Meredith. Il s'ensuit aussitôt d'un théorème de l'auteur (4) qu'il suffira de démontrer que les formules

$$CpCqC\partial p\partial q, \quad CCpoCCqoC\partial p\partial q$$

sont démontrables dans le système de Łukasiewicz.

Or, la preuve de saturation donnée par Łukasiewicz permet de dériver les formules

F 1. $CpCoq$,
F 2. $CoCCoop$,
F 3. $CCooCCooCpp$,
F 4. $CCCoooCCoop$,
F 5. $CCpoCCCoooq$.

En appliquant la règle de substitution à F 1-3 on obtient les formules

F 6. $CpCoC\partial p\partial o$.
F 7. $CoCCooC\partial o\partial Coo$.
F 8. $CCooCCooC\partial Coo\partial Coo$

respectivement. De l'axiome et de la règle de substitution on tire, grâce à la substitution

$$\partial/C'CCooC\partial'\partial Coo,$$

F 9. $CCCooCCooC\partial Coo\partial CooCCoCCooC\partial o\partial CooCpCCooC\partial p\partial Coo$.

De F 8, F 7, F 9 et de la règle du *modus ponens* on tire

F 10. $CpCCooC\partial p\partial Coo$

et, en utilisant F 10 et F 6 au lieu de F 8 et de F 7 respectivement, on a

F 11. $CpCqC\partial p\partial q$.

En appliquant la règle de substitution à F 3-5 respectivement, on tire

F 12. $CCooCCooC\partial o\partial o$,
F 13. $CCCoooCCooC\partial Coo\partial o$,
F 14. $CCpoCCCoooC\partial p\partial Coo$.

De l'axiome et de la règle de substitution on tire la formule

F 15. $CCCCoooCCooC\partial Coo\partial oCCCooCCooC\partial o\partial oCCpoCCooC\partial p\partial o$.

De F 13, F 12, F 15 et de la règle du *modus ponens* on tire

F 16. $CCpoCCooC\partial p\partial o$.

En utilisant F 14 et F 16 au lieu de F 13 et de F 12 respectivement, on tire

F 17. $CCpoCCqoC\partial p\partial q$.

Puisque F 11 et F 17 sont démontrables, le résultat s'ensuit aussitôt.

(*) Séance du 1er avril 1964.
(1) *Proc. Royal Irish Acad.*, Sect. A, 54, 1951, p. 25.
(2) *Proc. Royal Irish Acad.*, Sect. A, 54, 1951, p. 37.
(3) Dans le Mémoire mentionné dans la Note 1, Łukasiewicz affirme que Meredith avait établi ce résultat dans le Mémoire dont il est question dans la Note 2. L'auteur n'a pu trouver la démonstration de Meredith, ni dans ce Mémoire, ni ailleurs.
(4) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1951.

(*The University, Nottingham, Angleterre.*)

ALGÈBRE. — *Sous-hypergroupes complets d'un hypergroupe. Théorie de Jordan-Hölder.* Note (*) de M. **Maurice Koskas**, présentée par M. René Garnier.

*Notations.* — Dans cette Note, H est un hypergroupe fixé, dont la loi multiplicative est notée à l'aide de l'étoile ★.

Si $H_1$ est un hypergroupe quelconque, nous notons $U_{H_1}$ son complexe unitif, et $\theta_{H_1}$ la fermeture complète associée.

1. L'hypergroupe d'associativité d'un hypergroupe [(1), (2), (3)]. — Nous définissons sur H une loi de composition, en général multivoque, en posant :

$$\forall x, y \in H, \quad x \times y = \theta_H (x \star y).$$

L'ensemble H muni de la loi × est noté $\bar{\bar{H}}$, et est appelé *hypergroupe d'associativité* de H. Cette dénomination est justifiée par le

Théorème :

*a.* $\bar{\bar{H}}$ *est un hypergroupe plat, vérifiant :*

$$\forall x, y, x', y' \in H : \quad (x \star y) \cap (x' \star y') \neq \Phi \quad \Rightarrow \quad x \times y = x' \times y'.$$

*Tout sous-hypergroupe de* $\bar{\bar{H}}$ *est complet.*

*b. Pour qu'un complexe soit complet dans* H, *il faut et il suffit qu'il le soit dans* $\bar{\bar{H}}$. *On a de plus :* $U_H = U_{\bar{\bar{H}}}$.

*c. L'application identique de* H *est un homomorphisme de* H *dans* $\bar{\bar{H}}$.

L'hypergroupe d'associativité $\bar{\bar{H}}$ permet une étude aisée des sous-hypergroupes complets de H, ainsi que le montre la

Proposition. — *Les sous-hypergroupes complets de* H *sont les sous-hypergroupes de* $\bar{\bar{H}}$.

*Remarques :*

1° Si $H = H_G$, hypergroupe d'associativité (1) d'un quasi-groupe G, on a $\bar{\bar{H}} = H_G$. Il résulte de là, en particulier, le résultat suivant : *Les sous-quasi groupes associatifs* (1) *de* G *sont les sous-hypergroupes de* $H_G$.

2° (Caractère fonctoriel de la correspondance $H \Rightarrow \bar{\bar{H}}$.)

Soient H et H' deux hypergroupes dont les hypergroupes d'associativité sont respectivement $\bar{\bar{H}}$ et $\bar{\bar{H}}'$, et soit $\varphi$ un homomorphisme de H dans H'; $\varphi$ est également un homomorphisme de $\bar{\bar{H}}$ dans $\bar{\bar{H}}'$.

2. Sous-hypergroupes complets de H.

Proposition. — *Soit* H' *un sous-hypergroupe de* H.

*a. Pour qu'il soit complet, il faut et il suffit qu'il contienne* $U_H$.

*b. Si* H *est un hypergroupe plat, on a*

$$\mathrm{H}' \supseteq \mathrm{U}_{\mathrm{H}} \Rightarrow \mathrm{U}_{\mathrm{H}} = \mathrm{U}_{\mathrm{H}'}.$$

On pourrait appliquer cette proposition au cas où H = H (G). Nous ne le faisons pas ici.

Désignons par $g$ le plus fin groupe homomorphe à H, et par $\varphi$ l'homomorphisme canonique de H sur $g$. On a la

Proposition :

*a. L'homomorphisme* $\varphi$ *de* H *sur* $g$ *définit un isomorphisme entre le treillis complet des sous-hypergroupes complets de* H *et le treillis complet des sous-groupes de* $g$. *Cet isomorphisme associe à tout sous-hypergroupe,* H′ *de* H, *complet, le sous-groupe de* $g$, $g' = \varphi(\mathrm{H}')$.

*b. Si* H′ *est un sous-hypergroupe complet de* H, *et si* $g' = \varphi(\mathrm{H}')$, H′ *est réversible et réflectif, et l'on a*

$$\mathrm{H}/_{\mathrm{H}'}d \approx g/g'd; \qquad \mathrm{H}/_{\mathrm{H}'g} \approx g/g'^{g}; \qquad \mathrm{H}/_{\mathrm{H}'}c \approx g/g'c.$$

La proposition suivante caractérise les équivalences fortement régulières à droite de H.

Proposition :

*a. Si* H′ *est un sous-hypergroupe complet de* H, *l'équivalence* ${}_{\mathrm{H}'}\varphi$ *est fortement régulière à droite.*

*b. Toute équivalence fortement régulière à droite,* $\mathcal{R}$, *de* H *est plus fine que la plus fine équivalence fortement régulière de* H, $\rho_{\mathrm{H}}$, *et est de la forme* $\mathcal{R} = {}_{\mathrm{H}'}\varphi$, *où* H′ *est un sous-hypergroupe complet de* H.

*c. Il existe une correspondance biunivoque entre l'ensemble des équivalences fortement régulières à droite de* H, *et l'ensemble des équivalences régulières à droite de* $g$.

Corollaire :

*a. Les équivalences associatives et régulières à droite d'un quasi-groupe* G *sont les équivalences fortement régulières à droite de l'hypergroupe* H (G).

*b. Les équivalences associatives et régulières de* G *sont les équivalences* ${}_{\mathrm{G}'}\varphi$ (G′ *sous-quasi-groupe associatif de* G), *définies par :*

$$\forall x, y \in \mathrm{G} : \quad x\,{}_{\mathrm{G}'}\varphi\,y \iff x \in \mathrm{G}'y.$$

*Définition.* — Un sous-hypergroupe H′ de H est dit *invariant* (⁵) dans H si :

$$\forall x \in \mathrm{H} : \quad \mathrm{H}' \star x = x \star \mathrm{H}'.$$

Proposition. — *Pour qu'un sous-hypergroupe* H′ *de* H *complet soit invariant, il faut et il suffit que* $g' = \varphi(\mathrm{H}')$ *soit un sous-groupe distingué de* $g$. *Dans ce cas, on a*

$$\mathrm{H}/_{\mathrm{H}'}d = \mathrm{H}/_{\mathrm{H}'}g = \mathrm{H}/_{\mathrm{H}'}c \approx g/g' \qquad (\mathrm{H}/_{\mathrm{H}'}d \text{ est noté } \mathrm{H}/\mathrm{H}').$$

L'ensemble des sous-hypergroupes complets et invariants de H est une famille de Moore, donc également un treillis complet; ce treillis est isomorphe au treillis des sous-groupes distingués de $g$ (et par conséquent, est modulaire). On a de plus, la

Proposition. — $H_1$ *et* $H_2$ *étant deux sous-hypergroupes complets et invariants de* H, *et* $H_1 \vee H_2$ *étant le plus petit sous-hypergroupe complet et invariant de* H *qui les contient, on a*

$$H_1 \vee H_2 = H_1 \star H_2 = H_2 \star H_1 ; \qquad H_1 \star H_2/_{H_2} \approx H_1/_{H_1 \cap H_2}.$$

*Remarque.* — Pour qu'un sous-quasi-groupe G′ associatif, d'un quasi-groupe G permute avec tout élément de G, il faut et il suffit que G′ soit un sous-hypergroupe invariant de H (G).

*Définition.* — Un sous-hypergroupe H′ de H est dit *quasi-invariant* [3] dans H, s'il permute avec tout sous-hypergroupe de H.

Proposition. — *Pour qu'un sous-hypergroupe* H′ *de* H *soit quasi invariant dans* H, *il faut et il suffit que* $g' = \varphi(H')$ *soit un sous-groupe quasi invariant de* $g$.

*Remarque.* — Pour qu'un sous-quasi-groupe associatif, G′, d'un quasi-groupe G permute avec tous les sous-quasi-groupes de G, il faut et il suffit que G′ soit un sous-hypergroupe quasi invariant de H (G).

3. Théorie de Jordan-Hölder.

A. *Forme classique.* — *Définitions.* — On appelle *chaîne invariante* de H, toute suite de sous-hypergroupes de

$$(1) \qquad H: \quad H = H_0 \supset H_1 \supset \ldots \supset H_n = U_H,$$

chacun des hypergroupes $H_i$ étant invariant dans $H_{i-1}$. (Il est clair que $H_i$ est complet dans H, pour tout $i$.) L'entier $n \geqq 0$ est appelé *longueur de la chaîne* (1); chacun des groupes quotients $H_{i-1}/_{H_i}$ est appelé facteur de la chaîne (1). On peut définir de façon évidente la notion de raffinement d'une chaîne invariante quelconque.

On dira qu'une chaîne invariante est *maximale* si elle coïncide avec chacun de ses raffinements.

A toute chaîne invariante (1), l'homomorphisme canonique $\varphi$ permet d'associer une chaîne de sous-groupes de $g$ :

$$(2) \qquad g = g_0 \supset g_1 \supset \ldots \supset g_n = (e),$$

$g_i$ étant distingué dans $g_{i-1}$ pour tout $i$.

Lemme :

*a.* $\forall i$, $H_{i-1}/_{H_i} \approx g_{i-1}/g_i$.

*b.* (1) *et* (2) *sont en même temps des chaînes maximales.*

Il découle de ce lemme et de la théorie classique de Jordan-Hölder pour les groupes le

THÉORÈME. — *Supposons que* H *possède une chaîne invariante maximale. Alors :*

*a. Toute chaîne invariante de* H *peut être raffinée en une chaîne invariante maximale.*

*b. Deux chaînes invariantes maximales ont les mêmes facteurs à un isomorphisme près, et la même longueur.*

B. *Généralisation de O. Ore* (6). — Tout comme l'a fait O. Ore pour les groupes, on peut généraliser l'étude précédente en considérant des chaînes d'hypergroupes,

$$H = H_0 \supset H_1 \supset \ldots \supset H_n = U_H,$$

telles que chacun des $H_i$ sont quasi invariant dans $H_{i-1}$. De telles chaînes sont appelées chaînes quasi invariantes. On montre que si H possède une chaîne quasi invariante maximale, la longueur de cette chaîne est un invariant de l'hypergroupe H.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) M. KOSKAS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5477.
(2) M. KOSKAS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 334.
(3) M. KOSKAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1965.
(4) M. KOSKAS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4804.
(5) M. KRASNER, *Duke Math. J.*, 6, 1940, p. 120-140.
(6) O. ORE, *Duke Math. J.*, 3, 1937, p. 149-174.

(8, *rue des Carmes, Paris,* 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les mesures de Radon d'un groupe localement compact abélien.* Note (*) de M. **Nicholas Th. Varopoulos**, présentée par M. Jean Leray.

Construction des Θ-mesures sur des groupes localement compacts.

Définition. — Si G est un groupe localement compact abélien, nous dirons que $\mu \in M^+(G)$, une mesure de Radon positive sur G de masse totale finie, est une Θ-mesure de G si :

(i) $\mu$ est hermitien, $\tilde{\mu} = \mu$;

(ii) $\delta$, $\mu$, $\mu^2$, ..., $\mu^p$, ... sont mutuellement disjointes, c'est-à-dire $\mu^p \perp \mu^q$ pour $p \neq q$ des entiers non négatifs;

(iii) $\hat{\mu}(\chi) \underset{\chi \to \infty}{\to} 0$.

Lemme 1 :

(i) *Si* G *est compact et* H *est un sous-groupe fermé, alors si* G/H *a des* Θ-*mesures*, G *en a aussi.*

(ii) *Si* $G \supset \Omega$ *et* $\Omega$ *est un sous-groupe ouvert et si* $\Omega$ *a des* Θ-*mesures, alors* G *en a aussi.*

(iii) *Si* $G = H \times K$ *et* H *a des* Θ-*mesures*, G *en a aussi.*

La démonstration est évidente (¹).

Soit maintenant $G = \prod_{n=1}^{\infty} G_n$, où $G_n \simeq \mathbf{Z}(p_n)$ et où $p_n$ sont des nombres premiers; et soit aussi $\mathfrak{A} = \{\alpha_n;\ n \geq 1\}$ une suite des nombres réels $0 \leq \alpha_n < 1$. Nous définissons alors $\mu_n \in M^+(G_n)$ par

$$\mu_n(1_{G_n}) = \frac{1 + \alpha_n(p_n - 1)}{p_n} \qquad \text{et} \qquad \mu_n(x) = \frac{1 - \alpha_n}{p_n} \qquad \text{si } x \in G_n,\ x \neq 1_{G_n},$$

où $1_{G_n}$ est l'unité de $G_n$; alors $\|\mu_n\| = 1$, $\mu_n \geq 0$ et $\tilde{\mu}_n = \mu_n$.

Nous définissons aussi

$$\mu_{\mathfrak{A}} = \bigotimes_{n=1}^{\infty} \mu_n \in M(G), \qquad \mu_{\mathfrak{A}} \geq 0, \qquad \|\mu_{\mathfrak{A}}\| = 1 \qquad \text{et} \qquad \mu_{\mathfrak{A}} = \tilde{\mu}_{\mathfrak{A}}.$$

Si nous notons, pour $t \in G$,

$$X_n(t) = \sum_{\chi \neq 1,\ \chi \in \hat{G}_n} \chi(t) = \begin{cases} p_n - 1 & \text{si la } n^{\text{ième}} \text{ coordonnée de } t = 1_{G_n}; \\ -1 & \text{si la } n^{\text{ième}} \text{ coordonnée de } t \neq 1_{G_n}; \end{cases}$$

il est évident que

$$\mu_{\mathfrak{A}} = \lim_{N} \prod_{n=1}^{N} [1 + \alpha_n X_n(t)]\, h_G$$

pour la topologie vague des mesures et où $h_G$ est la mesure normalisée de Haar de G. Avec cette dernière interprétation de $\mu_{\mathfrak{A}}$ nous pouvons faci-

lement calculer la transformée de Fourier de $\mu_{\mathcal{A}}$ et en déduire que

$$(1)\quad \mu_{\mathcal{A}}^{p} = \mu_{\mathcal{A}^{(p)}}, \quad \text{où} \quad \mathcal{A}^{(p)} = \{\alpha_n^p;\ n \geq 1\} \quad \text{et} \quad \hat{\mu}_{\mathcal{A}}(\chi) \underset{\chi \to \infty}{\to} 0 \iff \alpha_n \underset{n \to \infty}{\to} 0.$$

Soit maintenant $\mu_{\mathcal{A}}$ et $\mu_{\mathcal{B}}$ définies par

$$\mathcal{A} = \{\alpha_n;\ n \geq 1\} \quad \text{et} \quad \mathcal{B} = \{\beta_n;\ n \geq 1\},$$

pour $t \in G$, nous notons

$$\Delta(t) = \lim_{N} \int_{t + \prod_{n \geq N} G_n} d\mu_{\mathcal{B}} \Big/ \int_{t + \prod_{n \geq N} G_n} d\mu_{\mathcal{A}} = \lim_{N} \prod_{n=1}^{N} \left[\frac{1 + \beta_n X_n(t)}{1 + \alpha_n X_n(t)}\right]$$

la dérivée inférieure, pour le réseau naturel de G, de $\mu_{\mathcal{B}}$ par rapport à $\mu_{\mathcal{A}}$.

Alors nous savons que ([2])

$$(2)\quad \Delta(t) = 0 \quad \text{p. p. } \mu_{\mathcal{A}} \Rightarrow \mu_{\mathcal{A}} \perp \mu_{\mathcal{B}}.$$

Nous démontrons le

LEMME 2 :

$$\Delta(t) = 0 \quad \text{p. p. } \mu_{\mathcal{B}} \Rightarrow \mu_{\mathcal{A}} \perp \mu_{\mathcal{B}}.$$

En effet, supposons que non. Il existe alors $E \subset G$ borélien tel que $\Delta(t) = 0$ pour $t \in E$ et $\mu_{\mathcal{B}}(E) = 1$ et $\mu_{\mathcal{A}}(E) > 0$. Mais les $X_n(t)$ peuvent être considérées comme une suite de variables aléatoires indépendantes pour la mesure de probabilité $\mu_{\mathcal{A}}$. Donc la loi de zéro-un de Borel-Cantelli nous affirme que, puisque $\mu_{\mathcal{A}}[\Delta(t) = 0] > 0$, nous avons déjà $\mu_{\mathcal{A}}[\Delta(t) = 0] = 1$, et alors compte tenu de (2), $\mu_{\mathcal{A}} \perp \mu_{\mathcal{B}}$, qui est une contradiction.

C. Q. F. D.

Nous allons maintenant introduire les fonctions de $t$

$$\mathbf{Z}_n^{(\mathcal{B}/\mathcal{A})}(t) = \mathbf{Z}_n(t) = \log \frac{1 + \beta_n X_n(t)}{1 + \alpha_n X_n(t)}$$

que nous considérerons comme des variables aléatoires par rapport à la mesure de probabilité $\mu_{\mathcal{A}}$.

Pour chaque $n \geq 1$, $\mathbf{Z}_n$ prend seulement deux valeurs

$$A_n = \log \frac{1 - \beta_n}{1 - \alpha_n}, \quad \text{avec probabilité} \quad \zeta_n = \frac{p_n - 1}{p_n}(1 - \alpha_n)$$

et

$$B_n = \log \frac{1 + \beta_n(p_n - 1)}{1 + \alpha_n(p_n - 1)}, \quad \text{avec probabilité} \quad \xi_n = \frac{1 + \alpha_n(p_n - 1)}{p_n}$$

et

$$\mathbf{E}\mathbf{Z}_n = \zeta_n A_n + \xi_n B_n,$$

$$(3)\quad \sigma^2(\mathbf{Z}_n) = \xi_n \zeta_n [A_n^2 - 2A_n B_n + B_n^2] \geq \xi_n \zeta_n A_n^2 \geq \frac{1}{2} \zeta_n \alpha_n A_n^2,$$

puisque $A_n B_n \leq 0$ toujours. Nous démontrons maintenant le

LEMME 3 :

$$\overline{\lim_{N}} \left| \sum_{n=1}^{N} \mathbf{Z}_n^{\mathcal{B}/\mathcal{A}} \right| = +\infty \quad \text{p. p. } \mu_{\mathcal{A}} \Rightarrow \mu_{\mathcal{A}} \perp \mu_{\mathcal{B}}.$$

En effet, si :

(i) $\underline{\lim}_{N} \sum_{n=1}^{N} \mathbf{Z}_n = -\infty$ p. p. $\mu_{\mathcal{A}}$, alors

$$\underline{\lim}_{N} \prod_{n=1}^{N} \frac{1+\beta_n X_n}{1+\alpha_n X_n} = 0 \quad \text{p. p. } \mu_{\mathcal{A}} \Rightarrow \mu_{\mathcal{A}} \perp \mu_{\mathcal{B}} \quad \text{d'après (2)};$$

(ii) $\overline{\lim}_{N} \sum_{n=1}^{N} \mathbf{Z}_n = +\infty$ p. p. $\mu_{\mathcal{A}}$, alors

$$\underline{\lim}_{N} \prod_{n=1}^{N} \frac{1+\alpha_n X_n}{1+\beta_n X_n} = 0 \quad \text{p. p. } \mu_{\mathcal{A}} \Rightarrow \mu_{\mathcal{A}} \perp \mu_{\mathcal{B}} \quad \text{d'après le lemme 2};$$

et la loi de zéro-un de probabilité et l'hypothèse nous affirment que (i) ou (ii) doivent être satisfaits.

C. Q. F. D.

Nous démontrons maintenant le

THÉORÈME. — *Si* $G = \prod_{n=1}^{\infty} G_n$, *où* $G_n \simeq \mathbf{Z}(p_n)$ *et où* $p_n$ *sont des nombres premiers, alors* G *a une* Θ*-mesure.*

Considérons, en effet, sur G, $\mu_{\mathcal{C}}$ où

$$\mathcal{C} = \{\gamma_n;\ n \geq 1\} \quad \text{avec} \quad \gamma_1 = 0 \quad \text{et} \quad \gamma_n = (\log n)^{-1} \quad \text{pour } n \geq 2$$

et pour deux entiers non négatifs $r \neq s$ nous noterons par $\mathbf{Z}_n^{r/s} = \mathbf{Z}_n^{\mathcal{C}^r/\mathcal{C}^s}$ les variables aléatoires pour la mesure de probabilité $\mu_{\mathcal{C}^s}$ (1).

Observons tout de suite que, compte tenu de (3) et du choix de $\gamma_n$,

$$(4) \qquad \sigma^2(\mathbf{Z}_n^{r/s}) \geq \frac{1}{4}[1-(\log 2)^{-1}]\,\gamma_n^s \left[\log \frac{1-\gamma_n^r}{1-\gamma_n^s}\right]^2, \qquad \text{donc} \quad \sum \sigma^2(\mathbf{Z}_n^{r/s}) = +\infty$$

pour tout choix de $r \neq s$.

Nous allons maintenant montrer que $\mu_{\mathcal{C}}$ est une Θ-mesure sur G dans les deux cas particuliers suivants :

*Cas A* : $p_n = p$ fixe pour tout $n \geq 1$.

En effet, pour $r \neq s$ quelconque, $\mathbf{Z}_n^{r/s}$ sont des variables aléatoires uniformément bornées; alors le fait que $\mu_{\mathcal{C}}^r \perp \mu_{\mathcal{C}}^s$ est une conséquence du lemme 3 de (4) et de la proposition classique :

*Si* $\{U_n\}_{n=1}^{\infty}$ *est une suite des variables aléatoires indépendantes, uniformément bornées telles que* $\sum \sigma^2(U_n) = +\infty$, *alors nous avons presque sûrement*

$$\overline{\lim_{N}} \left| \sum_{n=1}^{N} U_n \right| = +\infty.$$

Dans le cas particulier ou $EU_n = 0$ ($n \geq 1$) ceci est une conséquence de l'inégalité de Kolmogorov ([3]). On se ramène au cas où $EU_n = 0$ par un procédé de symétrisation évident. (On considère une suite $\{U'_n\}$ de variables aléatoires indépendantes des $U_r$ et ayant dans leur ensemble même loi que la suite $\{U_n\}$, alors $V_n = U_n - U'_n$ vérifie $EV_n = 0$.)

Donc $\mu_{\mathcal{C}}$ est bien une Θ-mesure, toutes les autres conditions de la définition se vérifiant trivialement.

*Cas B* : $p_n \geq n$ pour tout $n \geq 1$.

Nous démontrons de nouveau que, pour tout $r \neq s$,

$$\overline{\lim_{N}} \left| \sum_{n=1}^{N} \mathbf{Z}_n^{r/s} \right| = +\infty \quad \text{p. p. } \mu_{\mathcal{C}^{(s)}}$$

qui, comme dans le cas A entraînera le résultat.

Supposons par contradiction que non, alors il existe un $E \subset G$ et $K > 0$ tel que $\mu_{\mathcal{C}^{(s)}}(E) > 0$ et

$$\sup_N \left| \sum_{n=1}^{N} \mathbf{Z}_n^{r/s} \right| \leq K \quad \text{sur E}, \qquad \text{donc} \quad \sup_N |\mathbf{Z}_N^{r/s}| \leq 2K \quad \text{sur E}.$$

Mais, puisque compte tenu des hypothèses,

$$\left| \log \frac{1 + \gamma_n^r (p_n - 1)}{1 + \gamma_n^s (p_n - 1)} \right| \underset{n \to \infty}{\to} \infty,$$

il existe un $M_0 \geq 0$ tel que

$$E \subset \prod_{n=1}^{M_0} G_n \times \prod_{n=M_0+1}^{\infty} (G_n \setminus \{1_{G_n}\}) = T \qquad \text{et} \qquad \mu_{\mathcal{C}^s}(T) = \prod_{M_0+1}^{\infty} \frac{p_n - 1}{p_n} (1 - \gamma_n^s) = 0,$$

d'où une contradiction.

Pour terminer la démonstration du théorème, il suffit d'observer qu'un groupe du type considéré dans l'énoncé du théorème peut s'écrire $G = H \times K$, où H est un groupe qui satisfait les conditions de l'un des deux cas A ou B, et d'appliquer le lemme 1.

Applications. — Si $M_0(G)$, désigne l'algèbre de Banach des mesures bornées sur G dont la transformée de Fourier s'annule à l'infini alors :

(i) $M_0(G)$ est asymétrique ([1]);

(ii) Les seules fonctions qui opèrent sur les transformées de Fourier de $M_0(G)$ sont les fonctions entières.

(*) Séance du 2 mars 1964.

([1]) J. H. Williamson, *Proc. Edinb. Math. Soc.*, 11, 1959, p. 195-206.

([2]) N. Bourbaki, livre VI, chap. 4, § 5, n° 7; M. E. Munroe, *Introduction to measure and integration*, chap. VII, Sect. 43.

([3]) M. Loève, *Probability Theory*, 16; 2, A.

(*Cité Universitaire, Fd. Hellenique, 47-B, Bd Jourdan, Paris, 14e.*)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Ondes asymptotiques pour certaines équations aux dérivées partielles non linéaires.* Note (*) de M<sup>me</sup> **Yvonne Bruhat**, transmise par M. Jean Leray.

Construction par quadratures d'ondes asymptotiques pour certains systèmes d'équations aux dérivées partielles du second ordre (la méthode s'étendrait évidemment à d'autres équations).

Nous nous proposons d'étendre à certaines équations aux dérivées partielles non linéaires (dont des cas particuliers seront les équations de la Relativité générale et l'équation $\square f + cf^p = 0$) les notions d'ondes asymptotiques et d'ondes approchées développées par divers auteurs, en particulier J. Leray, pour les systèmes d'équations linéaires quelconques et utilisées en physique pour l'étude des phénomènes de diffraction.

1. Soient $\overset{q}{f}_s(\xi, x)$ $(q = 0, 1, \ldots)$ des fonctions numériques suffisamment dérivables, du paramètre numérique réel $\xi$ et de $x \in R^n$; soit $\omega$ un paramètre réel et $u(x)$ une fonction numérique réelle nommée phase. On pose

$$\overset{q}{f}_s(\xi, x) = \overset{q}{f}_s, \qquad \overset{q}{f}_s(\omega u(x), x) = \overset{q}{f}_s \circ \omega u.$$

Nous dirons, avec J. Leray [1], [2], que la série formelle vectorielle

$$f_s(\omega, x) = \sum_{q=0}^{\infty} \omega^{-q} \overset{q}{f}_s \circ \omega u \tag{1}$$

est une *onde asymptotique* pour le système d'équations aux dérivées partielles

$$L_s(f_t) = 0 \qquad (s, t = 1, \ldots, m) \tag{2}$$

si, en reportant formellement (1) dans (2), on trouve un développement en série de puissances de $\omega$ dont chaque coefficient est nul quels que soient $x$ et $\xi$.

Nous dirons qu'une fonction vectorielle $g_s$ est une *onde approchée* pour le système (2) si $L_s(g_t)$ est petit par rapport à $g_t$.

2. Nous allons *construire par quadratures une onde asymptotique* pour le système d'équations aux dérivées partielles du second ordre à l'inconnue vectorielle $f_s$, au voisinage d'une fonction donnée $\overset{0}{f}_s$

$$a^{\lambda\mu}(f_t)\, \partial^2_{\lambda\mu} f_s + b_s(f_t, \partial_\lambda f_t) = 0 \qquad (s, t = 1, \ldots, m), \tag{3}$$

les $a^{\lambda\mu}$ et $b_s$ seront des fonctions holomorphes des $f_t$ dans un polycylindre $\left| f_t - \overset{0}{f}_t \right| \leqq R$, les $b_s$ seront des polynomes homogènes de

degré $r$ des $\partial_\lambda f_l$, c'est-à-dire que $a^{\lambda\mu}$ et $b_s$ admettent les développements en série entière

$$a^{\lambda\mu}(f_l) = \overset{0}{a}{}^{\lambda\mu} + a^{\lambda\mu,l}\left(f_l - \overset{0}{f}_l\right) + \ldots + \frac{1}{p\,!}\, a^{\lambda\mu,l_1\ldots l_p}\left(f_{l_1} - \overset{0}{f}_{l_1}\right)\ldots\left(f_{l_p} - \overset{0}{f}_{l_p}\right) + \ldots,$$

$$b_s(f_l, \partial_\lambda f_l) = \overset{0}{b}_s(\partial_\lambda f_l) + \ldots + \frac{1}{p\,!}\, b_s^{l_1\ldots l_p}\left(f_{l_1} - \overset{0}{f}_{l_1}\right)\ldots\left(f_{l_p} - \overset{0}{f}_{l_p}\right) + \ldots,$$

les $\overset{0}{b}_s$, $b_s^{l_1\ldots l_p}$ sont des polynomes homogènes de degré $r$ des $\partial_\lambda f_l$.

Nous allons chercher $\overset{q}{f}_s$ sous la forme

$$(4)\qquad \overset{q}{f}_s(\xi, x) = \sum_{n=1}^{N_q} \overset{q}{f}_{s,n}(x)\, \overset{q}{\varphi}_n(\xi) \quad (q \geqq 1); \qquad \overset{0}{f}_s(\xi, x) = \overset{0}{f}_s(x),$$

$N_q$ sera un nombre positif fini, croissant avec $q$.

En dérivant formellement la série

$$f_s(\omega, x) = \overset{0}{f}_s + \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{N_q} \overset{q}{f}_{s,n}(x)\, \overset{q}{\varphi}_n(\omega u)$$

et en reportant dans (3), on trouve une série de puissances de $\omega$ dont le terme le plus élevé, en $\omega$, s'annule si l'on prend pour phase $u$ une solution de l'équation caractéristique approchée

$$(5)\qquad \overset{0}{a}{}^{\lambda\mu}\,\partial_\lambda u\,\partial_\mu u = 0.$$

Égalons à zéro, compte tenu de (5), le terme en $\omega^{-Q}$, on trouve en désignant par $k^\lambda = \overset{0}{a}{}^{\lambda\mu}\partial_\mu u$ le vecteur tangent à la bicaractéristique approchée

$$(6)\qquad \sum_n \left\{ 2k^\lambda\,\partial_\lambda \overset{Q+1}{f}_{s,n} + \overset{0}{a}{}^{\lambda\mu}\,\partial^2_{\lambda\mu} u\, \overset{Q+1}{f}_{s,n} \right\} \overset{Q+1}{\varphi'_n}(\xi)$$

$$= \sum_n \overset{0}{a}{}^{\lambda\mu}\,\partial^2_{\lambda\mu} \overset{Q}{f}_{n,s}\, \overset{Q}{\varphi}_n(\xi) + \sum_{p \geqq 1} a^{\lambda\mu,l_1\ldots l_p} \sum_{n_i, n} \sum_{q_i \geqq 1} \sum_{q_1+\ldots+q_p+q=Q} \overset{q_1}{f}_{l_1,n_1}\ldots\overset{q_p}{f}_{l_p,n_p}\, \overset{q_1}{\varphi}_{n_1}\ldots\overset{q_p}{\varphi}$$

$$\times \left\{ \overset{q+2}{f}_{s,n}\,\partial_\lambda u\,\partial_\mu u\, \overset{q+2}{\varphi''_n} + \left(\partial_\lambda \overset{q+1}{f}_{s,n}\,\partial_\mu u + \overset{q+1}{f}_{s,n}\,\partial^2_{\lambda\mu} u\right) \overset{q+1}{\varphi'_n} + \partial^2_{\lambda\mu} \overset{q}{f}_{s,n}\, \overset{q}{\varphi}_n \right\}$$

$$+ \sum_{p \geqq 0} \sum_{n_i, n'_i} \sum_{q_i \geqq 1} \sum_{q'_1+\ldots+q'_r+q_1+\ldots+q_p=Q+l} P^{l_1\ldots l_p}_{s,q'_1\ldots q'_r}\, \overset{q_1}{f}_{l_1,n_1}\ldots\overset{q_p}{f}_{l_p,n_p}\, \overset{q_1}{\varphi}_{n_1}\ldots\overset{q_p}{\varphi}_{n_p}\, \overset{q'_1}{\psi}_{n'_1}\ldots\overset{q'_r}{\psi}_{n'_r}$$

les $P^{l_1\ldots l_p}_{s,q'_1\ldots q'_r}$ sont des polynomes en $\overset{q'_i}{f}_{l,n'_i}\,\partial_\lambda u$ et $\partial_\lambda \overset{q'_i}{f}_{l,n'_i}$ provenant du développement du polynome $b_s^{l_1\ldots l_p}(\partial_\lambda f_l)$, $\overset{q}{\psi}_n$ désigne une fonction $\overset{q}{\varphi}_n(\xi)$ ou $\overset{q}{\varphi'_n}(\xi)$, $l$ est le nombre des fonctions $\overset{q'_i}{\psi}_{n'_i}$ qui sont des $\overset{q'_i}{\varphi'}_{n'_i}$ (donc $l \leqq r$).

Nous constatons que les deuxièmes membres ne contiendront que les fonctions $\overset{q}{f}_{s,n}$, avec $q \leqq Q$, si

$$\overset{q}{\varphi}_n = 0 \quad \text{pour} \quad 1 < q < r.$$

Nous ferons donc ce choix, prendrons $N_r = 1$ et poserons

$$\overset{r}{\varphi}_n(\xi) = \varphi(\xi),$$

l'équation (6) sera satisfaite pour $Q = 0$ si $\overset{0}{f}_s$ est une solution de l'équation approchée

$$\overset{0}{a}^{\lambda\mu}\, \partial^2_{\lambda\mu} \overset{0}{f}_s = 0.$$

Supposons maintenant les $\overset{q}{f}_{s,n}$ et $\overset{q}{\varphi}_n$ déterminés pour $q \leqq Q$. Nous déterminerons $\overset{Q+1}{f}_{s,n}$ à l'aide d'un système d'équations différentielles linéaires de premier membre analogue à (6), en choisissant les $\overset{Q+1}{\varphi}_n$ de sorte que $\overset{Q+1}{\varphi'_n}$ soit l'une quelconque des combinaisons indépendantes des $\overset{q}{\varphi}_n$, $\overset{q}{\varphi'_n}$, $\overset{q}{\varphi''_n}$ $(q \leqq Q)$ figurant au 2$^e$ membre de (6) : on peut toujours choisir ainsi par récurrence un système de $\overset{q}{\varphi}_n$, par exemple constitué de fonctions $e^{im\xi}$ ($m$ entier) en partant de $\varphi(\xi) = e^{i\xi}$, c'est-à-dire un 1$^{er}$ terme oscillatoire de phase $u$ et fréquence $\omega$.

3. *Cas des équations de la Relativité générale.* — Les équations du cas extérieur en coordonnées harmoniques

$$g^{\lambda\mu}\, \partial^2_{\lambda\mu} g^{\alpha\beta} + H^{\alpha\beta}(g^{\lambda\mu}, \partial_\lambda g^{\mu\nu}) = 0$$

sont de la forme (3), avec $r = 2$. On peut construire des développements asymptotiques au voisinage des valeurs minkowskiennes $\overset{0}{g}^{\alpha\beta} = \eta^{\alpha\beta}$

$$g^{\alpha\beta} = \eta^{\alpha\beta} + \sum_{q=2}^{\infty} \sum_{n=1}^{N_q} \omega^{-q} \overset{q}{g}{}^{\alpha\beta}_n \overset{q}{\varphi}_n(\omega u)$$

où $u$ est une solution de l'équation de Beltrami usuelle

$$\eta^{\alpha\beta}\, \partial_\alpha u\, \partial_\beta u = 0.$$

Le tenseur de Riemann calculé pour le développement arrêté au 2$^e$ terme est, à des termes en $1/\omega$ près,

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{2}(\overset{2}{g}_{\alpha\beta} k_\beta k_\gamma + \overset{2}{g}_{\beta\gamma} k_\alpha k_\delta - \overset{2}{g}_{\alpha\gamma} k_\beta k_\delta - \overset{2}{g}_{\beta\delta} k_\alpha k_\gamma),$$

expression identique à celle trouvée par Lichnerowicz [3] pour le tenseur des discontinuités, par Trautman [4] pour le tenseur de Riemann asymptotique, de type N de Petrov représentant une radiation pure propagée le long du vecteur $k_\alpha$.

4. *Cas de l'équation* $\square f + cf^p = 0$. — Ici $\pi = 0$, de plus les coefficients des dérivées secondes sont des constantes, on peut construire des développements asymptotiques au voisinage de toute solution $\overset{0}{f}$ (en

particulier, $\overset{0}{f} = 0$.) On peut, dans ce cas, choisir des $\overset{q}{\varphi}_n(\xi)$ uniformément bornés et réels (par exemple partant de $\varphi(\xi) = \cos\xi$ les $\overset{q}{\varphi}_n(\xi)$ sont des combinaisons linéaires finies des lignes trigonométriques de $p\xi$, $p$ impair).

La question de l'intégration des équations (6) sous des conditions initiales données et du caractère « ondes approchées » des développements obtenus sera discutée ailleurs.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) J. LERAY, *Cahiers de Physique*, 15, 1961, p. 373-381.

(2) L. GÅRDING, T. KOTAKE et J. LERAY, *Uniformisation et développements asymptotiques* (*Séminaire sur les Équations aux dérivées partielles*, Collège de France, 1962-1963, miméographié) (à paraître au *Bull. Soc. Math. France*, 1964).

(3) A. LICHNEROWICZ, *Annali mat. pur. appl.*, 4e série, 50, 1960, p. 1-96.

(4) A. TRAUTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 6, 1958, p. 403-407.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois tendues, convergence en probabilité et équation* $P \star P' = P$. Note (*) de M. **Albert Tortrat**, présentée par M. Maurice Fréchet.

La question de savoir quand la convergence vers une loi tendue Q, d'une « série » de variables aléatoires (v. a.) indépendantes entraîne la convergence en probabilité est résolue dans le cas où ces v. a. prennent leurs valeurs dans un groupe topologique polonais ou à compacts métrisables; elle est liée à l'équation $Q \star Q' = Q$, au problème des lois idempotentes et à des chaînes de Markov particulières définies par Q'.

Soit S un groupe topologique non abélien (opération $s \times s' \to ss'$) toujours au moins complètement régulier, $\mathcal{B}$ la tribu de parties de S engendrée par les ouverts; K désigne toujours une partie compacte de S, $\delta(s)$ la loi concentrée en $s$.

1. Lois tendues. — P, loi de probabilité sur $(S, \mathcal{B})$ est, rappelons-le, dite tendue si pour tout $\varepsilon > 0$, $\exists K_\varepsilon$ tel que $P(K_\varepsilon) > 1 - \varepsilon$. Nous dirons des lois uniformément tendues (U. T.) si elles admettent un même système de $K_\varepsilon$ (ou de $K_{1/n}$), et U. T. suivant la suite $K_i$ si les $P(K_i)$ tendent uniformément vers 1 lorsque $i \to \infty$.

La convolution $P = P' \star P''$ désigne la loi P définie par

$$P(A) = \int_S P'(ds)\, P''(s^{-1}A). \tag{1}$$

Proposition 1. — *Toute loi divisant* P *est tendue. En effet, l'égalité* (1) *entraîne*

$$P(K') \leq \sup_K P''(K).$$

Proposition 2. — *Si la suite* (2) *est U. T. :*

$$Q_n = P_1 \star P_2 \star \ldots \star P_n, \tag{2}$$

*alors les lois* $Q_{n,m}$ *définies par* (2') *sont U. T. :*

$$Q_{n,m} = P_{n+1} \star \ldots \star P_m. \tag{2'}$$

En effet, les relations

$$1 - \varepsilon \leq Q_m(K) = \int_S Q_n(ds)\, Q_{n,m}(s^{-1}K) \leq \int_K Q_n(ds)\, Q_{n,m}(s^{-1}K) + \varepsilon \leq Q_{n,m}(K^{-1} \times K) + \varepsilon$$

entraînent $Q_{n,m}(K^{-1} \times K) \geq 1 - 2\varepsilon$ dès que les $Q_m(K)$ $(m \geq n)$ sont $> 1 - \varepsilon$.

Rappelons également, la convergence (CV.) en loi $P_n \to P$ désignant la CV. faible, ou

$$\int_S f(s)\, Q_n(ds) \to \int_S f(s)\, Q(ds) \tag{3}$$

pour toute $f$ continue bornée ($f \in C(S)$), les deux propositions suivantes :

Proposition 3 ([0]). — *Si* S *est localement compact ou polonais, et* Q *tendue, ou si* Q *est tendue suivant une suite de compacts* $K_i \subset \operatorname{int} K'_i$ (*c'est-à-dire intérieurs à d'autres compacts*), *alors la CV.* (3) *implique que les* $Q_n$ *sont U. T.* (*aussi bien si* $Q_t \underset{t \to 0}{\to} Q$). *Inversement, si les* $Q_n$ *sont U. T.*, (3) *implique que la loi régulière bien définie par la limite est tendue.*

Proposition ([1]) 4. — *Si :*

*a. tout compact est métrisable et la famille* $\mathfrak{T}$ *de lois est U. T.;*

*ou*

*a'.* $\mathfrak{T}$ *est U. T. suivant une suite de compacts métrisables,*
*alors* $\mathfrak{T}$ *est séquentiellement compacte* (*relativement faiblement*).

2. Convergence en probabilité. — Rappelons que si ([2]) :

*b.* S est localement compact et l'unité $e$ admet une base dénombrable de voisinages

ou

*b'.* S est métrisable et complet,
le critère de Cauchy vaut pour la CV. en probabilité, c'est-à-dire que si une suite $Q_{n,m}$ vérifie

$$Q_{n,m} \underset{\substack{n\\m}\}\to\infty}{\longrightarrow} \delta(e), \tag{4}$$

alors

$$Q_{n,m} \underset{m\to\infty}{\longrightarrow} Q'_n \quad \text{(CV. en loi)} \qquad \text{et} \qquad Q_n \underset{n\to\infty}{\longrightarrow} \delta(e).$$

Théorème. — *Si :*

*c.* $S \in b$ *et* Q *est tendue, ou* S *est polonais* (*toute loi est alors tendue*)

*ou*

*c'.* S *est métrisable complet et* Q *tendue suivant une suite* $K_i \subset \operatorname{int} K'_i$
*alors la CV. définie par* (2) *et* (3) *entraîne la CV. en probabilité, sauf s'il existe une loi* $Q' \neq \delta(e)$ (*nécessairement tendue*) *satisfaisant à*

$$Q \star Q' = Q. \tag{5}$$

En effet, si (4) n'a pas lieu, $\exists$ une sous-suite $Q_{n_i, m_i} \to Q' \neq \delta(e)$, d'où (5), car le passage à la limite $i \to \infty$ dans $Q_{n_i} \star Q_{n_i, m_i} \to Q$ est permis parce que ces lois sont U. T. [la démonstration est celle de ([6]), p. 188].

3. Supposons S localement compact et Q tendue.

Théorème. — (5) *est réalisée si et seulement si :*

*d.* S *admet un sous-groupe compact* G ([3]) *identique au sous-groupe fermé qu'engendre le support de* Q' (*soit* $S = R \times G$, $s = r \times g$);

*d'.* Q *est le produit de la loi invariante* (*ou mesure de Haar* $\Pi$ *sur* G) *par une loi quelconque sur* R.

*Démonstration.* — A. La relation $q(s, E) = Q'(s^{-1}E)$ définit une loi de transition pour une chaîne de Markov à valeurs dans S et l'on a, pour la transition $q^{(n)}$ dans le temps $n$ et $Q^n$ désignant la $n^{\text{ième}}$ convoluée de Q par elle-même $q^{(n)}(s, e) = Q'^n(s^{-1}E)$. (5) revient à dire que Q est une loi initiale sur $(S, \mathcal{B})$ rendant stationnaire toute chaîne de transition $q$. On a donc, pour tout $E \in \mathcal{B}$ (et modulo Q'),

$$\frac{1}{n}\sum_1^n Q'^k(s^{-1}E) \overset{\text{p.p.}}{\to} \Pi(s^{-1}A) \tag{6}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{n}\sum_1^n \int f(su)\, Q'^k(du) \overset{\text{p.p.}}{\to} \Theta f(s) ; \tag{6'}$$

suivant ([5]) (p. 59) la CV (6') a lieu pour tout $s$ et définit une loi régulière idempotente $\Pi$ limite faible de $\Pi_n = 1/n \sum_1^n Q'^k$; on en déduit

$$Q \star \Pi = Q. \tag{7}$$

Si $S \in \mathfrak{a}$, on déduit directement (7) (avec $\Pi^2 = \Pi$) de $Q \star \Pi_n = Q$, et de la proposition 4, car les $\Pi_n$ sont nécessairement U. T.

B. Suivant ([4]) (p. 106), $\Pi$ est la loi invariante sur un sous-groupe compact G de S (G engendré par le support de Q'). La loi marginale de Q, sur G est $\Pi$, car si $A \subset G$, (7) entraîne

$$Q \star \Pi(R \times A) = \int_{R\times G} Q(dr \times dg)\, \Pi\{g' : r \times gg' \in R \times A\}$$

$$= \int_s Q(ds)\, \Pi(g^{-1}A) = \Pi(A).$$

Soit $E = B \times A$, $B \subset R$, $A \subset G$; $Q(Eg)$ est une fonction continue de $g$ possédant un maximum, (7) entraîne que c'est une constante, or c'est

$$\int_{Ag} Q(B \times G \mid g')\, \Pi(dg').$$

donc

$$Q(B \times G \mid g') = Q(B \times G) \qquad \text{et} \qquad Q(E) = Q(B \times G)\, \Pi(A).$$

Inversement, on a bien, vu $Q(Eg^{-1}) = Q(E)$,

$$Q \star Q'(E) = \int_G Q'(dg)\, Q(Eg^{-1}) = Q(E).$$

Noter que (5) donne des cas [si $Q' \neq \delta(s)$], où la convolution (par Q') n'augmente pas la « dispersion » (de la loi Q).

*Remarque.* — Il suffirait pour une preuve directe de démontrer que Q est invariante pour les translations $g \in$ au groupe fermé engendré par le support de Q', forme sous laquelle le théorème est énoncé par MM. Choquet et Deny dans le cas abélien [*cf.* (7)]. Il suffit alors d'obtenir ce résultat pour $g \in$ « support de Q' ».

(*) Séance du 23 mars 1964.

(0) *Cf.* (4) pour un énoncé un peu plus faible. Q régulière signifie $Q(A) = \sup_{F \subset B} Q(F)$, F étant un fermé.

(1) *Cf.* dans (4) pour un énoncé seulement en apparence plus faible.

(2) Pour le cas *b*, *cf.* (5), p. 108; pour le cas *b'*, la démonstration classique pour S droite réelle est valable.

(3) Ce qui est impossible pour un espace vectoriel normé.

(4) Kallianpur, *J. Math. Mech.*, 10, 1961.

(5) Grenander, *Probabilities on algebric structures*, Stockholm, 1963.

(6) Loève, *Probability theory*, Van Nostrand, 2e édit., 1960.

(7) Choquet et Deny, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 799.

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

PROGRAMMES LINÉAIRES. — *Un algorithme additif pour la résolution des programmes linéaires en variables bivalentes.* Note (*) de M. **Egon Balas**, présentée par M. Jean Leray.

Un algorithme est proposé pour la résolution des programmes linéaires en variables bivalentes (0 ou 1). Il commence par rendre toutes les variables 0 et continue en égalant systématiquement certaines variables à 1, de telle manière qu'en testant une (petite) partie de toutes les $2^n$ combinaisons possibles, on arrive, soit à une solution optimale, soit à la conclusion qu'il n'y a pas de solution réalisable.

1. Introduction. — Le but de cette Note est de présenter un algorithme [1] pour la résolution des programmes linéaires en variables bivalentes (0 ou 1), que nous appelons algorithme additif I. Cet algorithme a été généralisé pour les programmes linéaires en nombres entiers (algorithme additif II) en utilisant une idée de [7], mais cette extension ne fait pas l'objet de la présente Note.

2. Définitions et notations. — Tout programme linéaire en variables bivalentes (PLVB) peut être ramené aisément [8] à la forme suivante :

Trouver $x$ tel que

$$z = c'x = \min, \tag{1}$$

$$Ax + y = b, \tag{2}$$

$$x_j = 0 \text{ ou } 1 \qquad (j = 1, \ldots, n), \tag{3}$$

$$y \geq 0, \tag{4}$$

où $A = (a_{ij})$ est une matrice $m \times n$, $c = (c_j) \geq 0$ et $x = (x_j)$ sont des vecteurs $n$-dimensionnels (l'accent marque la transposition), $y = (y_i)$ et $b = (b_i)$ des vecteurs $m$-dimensionnels, A, $b$ et $c$ étant donnés, et les $y_i$ étant des variables d'écart. Soit $\{1, \ldots, m\} = M$, $\{1, \ldots, n\} = N$ et soit P le problème (1), (2), (3), (4).

Un vecteur $(n + m)$-dimensionnel $u = (x, y)$ est appelé *solution*, s'il vérifie (2) et (3); solution *réalisable*, s'il vérifie (2), (3) et (4); solution *optimale*, s'il vérifie (1), (2), (3), (4).

L'algorithme que nous allons présenter conduit à une suite de solutions. On notera le $s^{\text{ième}}$ terme de cette suite

$$u^s = u(j_1, \ldots, j_r) = (x^s, y^s), \qquad \text{où } \{j_1, \ldots, j_r\} = J_s = \{j \mid x_j^s = 1\} \qquad \text{et} \qquad z_s = c'x^s.$$

La suite commence par $u^0$, avec $J_0 = \emptyset$.

Soit $Z_s = \{z_p \mid p \leq s,\ u^p \geq 0\}$ et

$$z^{*(s)} = \begin{cases} \infty & \text{pour } Z_s = \emptyset, \\ \min\limits_{Z_s} \{z_p\} & \text{pour } Z_s \neq \emptyset. \end{cases}$$

Pour chaque solution $u^s$ on définit les valeurs

$$(5)\qquad v_j^s = \begin{cases} \sum_{i \in M_j^{s-}} (y_i^s - a_{ij}) & (j \in N_s \subseteq N;\ M_j^{s-} \neq \emptyset), \\ 0 & (j \in N_s \subseteq N;\ M_j^{s-} = \emptyset), \end{cases}$$

où

$$(6)\qquad M_j^{s-} = \{ i \mid y_i^s - a_{ij} < 0 \}.$$

L'algorithme stipule l'annulation successive de ces valeurs. Soit $C_k^s (k < s)$ l'ensemble des indices $j$ pour lesquels les valeurs $v_j^k$ associées à la solution $u^k$ ont été annulées avant l'obtention de la solution $u^s$. On définit alors pour chaque solution $u^s$ l'ensemble $N_s = N - (C^s \cup D_s \cup E_s)$, où

$$C^s = \bigcup_{p \mid J_p \subset J_s} C_p^s, \qquad D_s = \{ j \mid j \in (N - C^s),\ c_j \geqq z^{*(s)} - z_s \}$$

et

$$E_s = \{ j \mid j \in [N - (C^s \cup D_s)],\ y_i^s < 0 \rightarrow a_{ij} \geqq 0 \}.$$

Enfin, pour chaque paire de solutions

$$u^s = u(j_1, \ldots, j_r) \qquad \text{et} \qquad u^k = u(j_1, \ldots, j_{r-h}) \qquad (1 \leqq h \leqq r;\ J_k \subset J_s),$$

on définit l'ensemble

$$N_k^s = N_k - (C_k^s \cup D_k^s), \qquad \text{où} \qquad D_k^s = \{ j \mid j \in (N_k - C_k^s),\ c_j \geqq z^{*(s)} - z_k \}.$$

3. Énoncé de l'algorithme additif I. — La solution de départ est $u^0$, pour laquelle

$$J_0 = \emptyset, \qquad x_j^0 = 0 \quad (j \in N), \qquad y_i^0 = b_i \quad (i \in M), \qquad z_0 = 0$$

Supposons qu'après $s$ itérations une solution

$$u^s = u(j_1, \ldots, j_r)$$

ait été obtenue. On procède alors au

*Pas* 1 :

1 *a*. Si $y_i^s \geqq 0\ (i \in M)$, poser $z_s = z^{*(s)}$, annuler tous les $v_j^k$ pour $k < s$, $j \in D_k^s$, et passer au pas 2.

1 *b*. Si $i_1 \in M$ existe tel que $y_{i_1}^s < 0$, et si $N_s \neq \emptyset$, passer au pas 2.

1 *c*. Si $i_1 \in M$ existe tel que $y_{i_1}^s < 0$, et si $N_s \neq \emptyset$, mais une des relations

$$(7)\qquad \sum_{j \in N_s} a_{ij}^- \leqq y_i^s \qquad (i \mid y_i^s < 0),$$

où $\{ a_{ij}^- \} = \{ a_{ij} \mid a_{ij} < 0 \}$ n'est pas vérifiée, passer au pas 2.

1 *d*. Si $i_1 \in M$ existe tel que $y_{i_1}^s < 0$, $N_s \neq \emptyset$ et toutes les relations (7) sont vérifiées, calculer $v_j^s$ selon les formules (5)-(6) pour tous les $j \in N_s$ et choisir $j_{s+1}$ tel que

$$(8)\qquad v_{j_{s+1}}^s = \max_{j \in N_s} \{ v_j^s \} \quad [9].$$

Annuler $v_{j_{s+1}}^s$ et passer au pas 3.

*Pas* 2 :

2 *a*. Si $N_k^s = \emptyset$ $(k \mid J_k \subset J_s)$, l'algorithme est fini.

Alors, si $Z_s = \emptyset$, P n'a pas de solution réalisable. Si $Z_s \neq \emptyset$, $u^q$ tel que $z_q = z^{\star(s)}$ est une solution optimale.

2 *b*. Si $N_k^s$ n'est pas vide pour tous les $k$ tels que $J_k \subset J_s$, soit $K^s$ l'ensemble ordonné des nombres naturels décroissants $k\,(k \mid J_k \subset J_s)$ pour lesquels $N_k^s \neq \emptyset$ et soit $k_1$ le premier élément de $K^s$. Si une des relations

$$\sum_{j \in N_k^s} a_{ij}^- \leqq y_i^k \qquad (i \mid y_i^k < 0) \tag{9}$$

n'est pas vérifiée pour $k = k_1$, annuler $\varphi_j^{k_1}$ pour tout $j \in N_{k_1}^s$ et poser $k = k_2$, où $k_2$ est l'élément suivant de $K^s$. Si (9) n'est pas vérifiée pour $k = k_2$, poursuivre le même procédé jusqu'à ce qu'un élément $k' \in K^s$ soit trouvé pour lequel toutes les relations (9) sont vérifiées, et alors passer à **2** *c*.

Si un tel $k'$ n'existe pas, l'algorithme est fini. Les conclusions de **2** *a* sont alors valables.

2 *c*. Si (9) est vérifiée pour $k = k'$, choisir $j_{s+1}$ tel que

$$\varphi_{j_{s+1}}^{k'} = \max_{j \in N_{k'}^s} \{ \varphi_j^{k'} \} \quad (^3). \tag{10}$$

Annuler $\varphi_{j_{s+1}}^{k'}$ et passer au

*Pas* 3 : Calculer

$$z_{s+1} = z_p + c_{j_{s+1}} = \sum_{j \in J_{s+1}} c_j \qquad \text{et} \qquad y_i^{s+1} = y_i^p - a_{ij_{s+1}} = b_i - \sum_{j \in J_{s+1}} a_{ij} \quad (i \in M),$$

où $p$ est l'indice supérieur de la dernière valeur annulée, $\varphi_{j_{s+1}}^p$, et recommencer par le pas 1.

L'algorithme est fini lorsqu'on a obtenu une solution $u^t$ pour laquelle on se trouve : α. soit dans l'état 2 *a*; β. soit dans l'état 2*b*, (9) n'étant pas vérifiée pour aucun $k \in K^t$.

4. Convergence de l'algorithme. — On a

Proposition 1. — *Étant donné une solution* $u^s$, *s'il existe une solution* $u^t \geqq 0$ *telle que* $J_s \subset J_t$, *alors pour chaque* $i \in M$ *tel que* $y_i^s < 0$ :

α. *il existe* $j_q \in (J_t - J_s)$ *tel que* $a_{ij_q} < 0$;

β. $\displaystyle\sum_{j \in J_t - J_s} a_{ij}^- \leqq y_i^s$.

Proposition 2. — *Étant donné une solution* $u^s$, *s'il existe une solution* $u^t \geqq 0$ *telle que* $J_s \subset J_t$, *et* $z_t < z^{\star(s)}$, *alors* :

α. $(J_t - J_s) \cap C^s = \emptyset$;

β. $\displaystyle\sum_{j \in N_s} a_{ij}^- \leqq y_i^s (i \mid y_i^s < 0)$.

PROPOSITION 3. — *Étant donné deux solutions*, $u^s = u(j_1, \ldots, j_r)$ *et*

$$u^k = u(j_1, \ldots, j_{r-h}) \qquad (1 \leqq h \leqq r;\ J_k \subset J_s),$$

*s'il existe une solution* $u^t \geqq 0$ *telle que* $J_k \subset J_t$ *et* $z_t < z^{\star(s)}$, *alors :*

α. $N_k^s \neq \emptyset$;

β. $\sum_{j \in N_k^s} a_{ij}^- \leqq y_i^k \ (i \mid y_i^k < 0)$.

A l'aide de ces propositions, on démontre le

THÉORÈME DE CONVERGENCE. — *En un nombre fini d'itérations, l'algorithme additif* I *conduit, soit à une solution optimale, soit à la conclusion qu'il n'y a pas de solution réalisable pour* P.

5. EFFICACITÉ DE L'ALGORITHME. — L'algorithme proposé attaque directement le PLVB et n'exige pas la résolution du programme linéaire ordinaire qui lui correspond. De plus, la résolution du PLVB réclame d'habitude moins de calculs que celle de son correspondant ordinaire. Outre cela, ces calculs sont exclusivement des additions et des soustractions, ce qui exclut toute erreur d'arrondi.

Jusqu'à présent, l'algorithme additif n'a été testé que sur environ une dizaine de problèmes. Dans aucun de ces cas, à l'exception d'un seul problème (qui n'avait pas de solution réalisable), le nombre des itérations nécessaires n'a atteint le double du nombre des variables. Cette performance doit être jugée en tenant compte de la simplicité particulière des itérations.

Les démonstrations, développements et applications des résultats présentés dans cette Note apparaîtront ailleurs.

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) Pour d'autres algorithmes, *voir* [(2) à (6)].

(2) R. E. GOMORY, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 64, 1958, n° 5.

(3) R. E. GOMORY, in *Recent Advances in Mathematical Programming*, R. L. Graves and Ph. Wolfe, Mc Graw-Hill, 1963, p. 269-302.

(4) G. B. DANTZIG, *Nav. Res. Log. Quart.*, 6, 1959, n° 1.

(5) A. H. LAND et A. G. DOIG, *Econometrica*, 28, 1960, p. 497-520.

(6) P. IVANESCU, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 424-427.

(7) R. FORTET, *Rev. franç. Rech. Opt.*, 4, 1960, p. 17-25.

(8) *a*. Remplacer toute équation par deux inéquations de sens contraire; *b*. Multiplier par — 1 chaque inéquation de la forme $\geqq$; *c*. Introduire les variables d'écart $y_1, \ldots, y_m$; *d*. Poser $\bar{x}_j = 1 - x_j$ pour tout $j$ tel que $c_j < 0$.

(9) Si (8) ou (10) est vérifiée pour plusieurs $j = j_{s+1}$ (soit $J_{\max}$ l'ensemble de ces $j$), on choisira $j_{s+1}$ tel que $c_{j_{s+1}} = \min_{j \in J_{\max}} \{ c_j \}$ et si cette relation est aussi vérifiée pour plusieurs $j = j_{s+1}$, on choisira un de ces $j$ pour $j_{s+1}$.

(*Institut de Mathématiques de l'Académie de la R. P. Roumaine,*
47, *rue M.-Eminescu, Bucarest* 3, *Roumanie.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur le temps de réponse d'une chaîne de régulation à modulation de largeur des impulsions, à partie continue du premier et du deuxième ordres.* Note (*) de MM. **Yves Sevely** et **Pierre Vidal**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs présentent les conditions suffisantes assurant un temps de réponse déterminé d'un système échantillonné non linéaire, à modulation de largeur des impulsions, comportant une partie continue du premier ou du deuxième ordre, décrit par ses équations aux différences finies.

*Temps de réponse d'une chaîne de régulation à modulation de largeur des impulsions à partie continue du premier ordre.* — Le schéma bloc équivalent à la boucle de régulation est représenté sur la figure 1. Dans une Note précédente (1) les auteurs ont établi les équations aux différences finies régissant ce système, et présenté quelques conditions suffisantes de stabilité asymptotique de la sortie de cette chaîne.

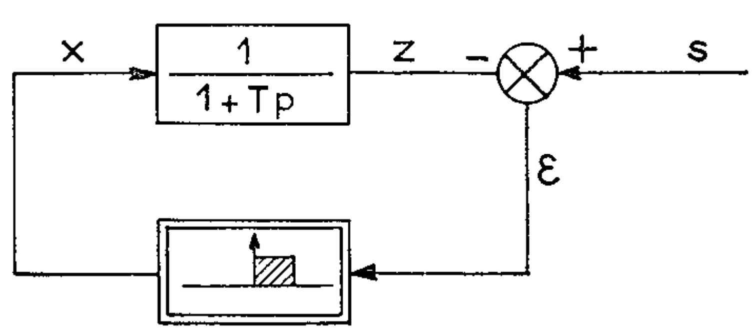



Fig. 1.

L'équation aux différences finies du système non saturé s'écrit

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n D\left[1 - \frac{A}{|\varepsilon_n|}\left(e^{\frac{k}{T}|\varepsilon_n|} - 1\right)\right] = 0, \tag{1}$$

où $D = e^{-T_e/T}$, $T_e$ période d'échantillonnage, T constante de temps de la partie continue.

Dans une Note antérieure (2) a été présentée une condition suffisante concernant un temps de réponse déterminé à un système décrit par une équation aux différences. Dans le cas particulier étudié, un temps de réponse $\alpha T_e$ à $\beta$ % près est obtenu si

$$D\left|1 - \frac{A}{|\varepsilon|}\left(e^{\frac{k}{T}|\varepsilon|} - 1\right)\right| < \frac{1}{r}, \tag{2}$$

la caractéristique $r$ du taux de décroissance étant définie par $r^{\alpha}(\beta/100) = 1$.

Si la perturbation initiale est telle que le modulateur reste saturé ($|\varepsilon| > T_e/k$) pendant $\alpha'$ périodes d'échantillonnage, les expressions (1) et (2) deviennent respectivement

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n D\left[1 - \frac{A}{|\varepsilon_n|}\,\frac{1-D}{D}\right] = 0 \tag{3}$$

et

$$D\left|1 - \frac{A}{|\varepsilon|}\frac{1-D}{D}\right| < \frac{1}{r}. \quad (4)$$

Elles permettent de déterminer $\alpha' T_e$, instant à partir duquel le modulateur n'étant plus saturé, les expressions (1) et (2) nous donnent $\alpha''$.

Le temps de réponse total du système est alors dans ce cas inférieur à

$$\alpha T_e = (\alpha' + \alpha'')\, T_e.$$

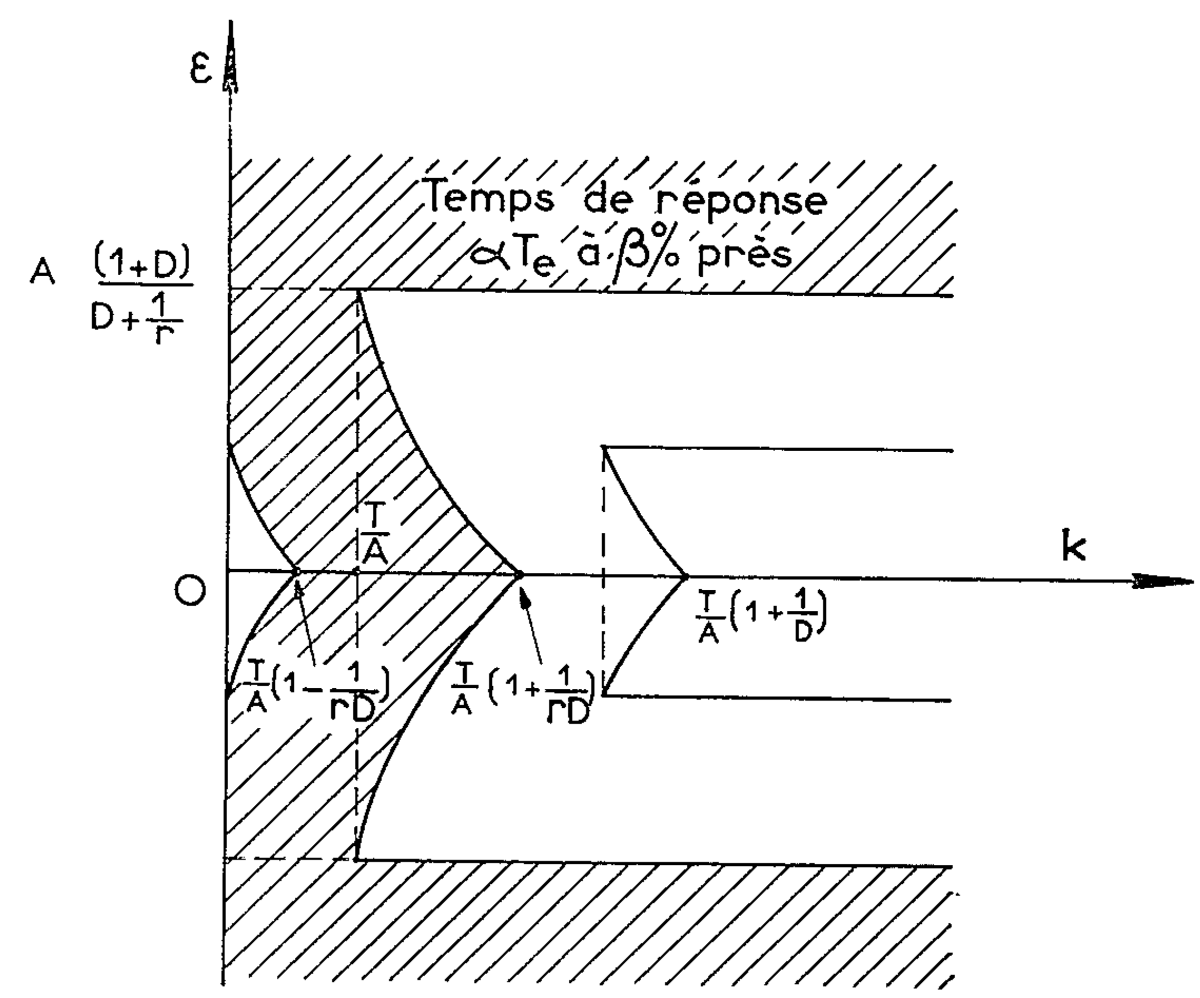



Fig. 2.

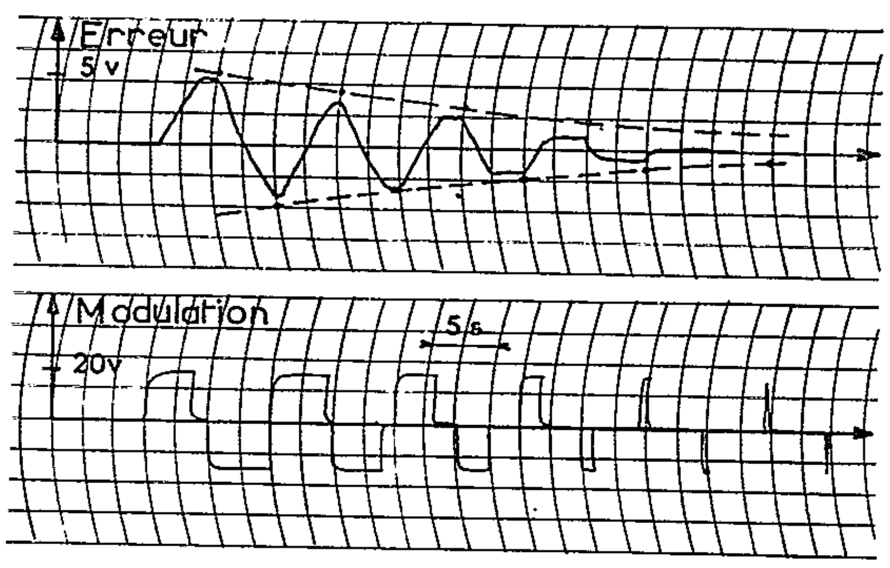



Fig. 3. — Stabilité globale d'un système à modulation de largeur des impulsions et filtre du premier ordre.

$T_e = 5$ s; $T = 10$ s; $k = 1$ V/s; $\varepsilon = 5{,}5$ V; $A = 20$ V.

Par simulation sur calculatrice analogique nous avons obtenu les courbes indiquées sur la figure 3.

Nous avons représenté en tirets les courbes enveloppes de l'erreur calculée aux instants $nT_e$.

La concordance des résultats est très satisfaisante lorsque l'ordre de la séquence est faible. Si $\alpha$ est grand, $r$ étant toujours supérieur à un, l'erreur sur $r^{\alpha}$ croît très vite.

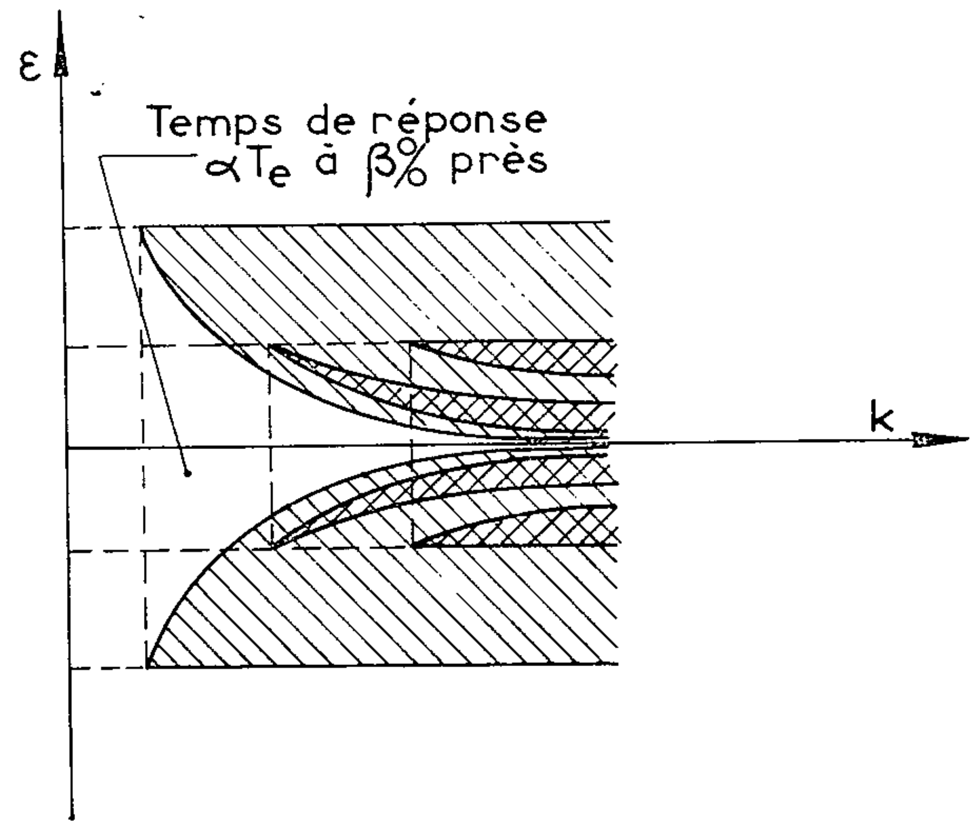



Fig. 4.

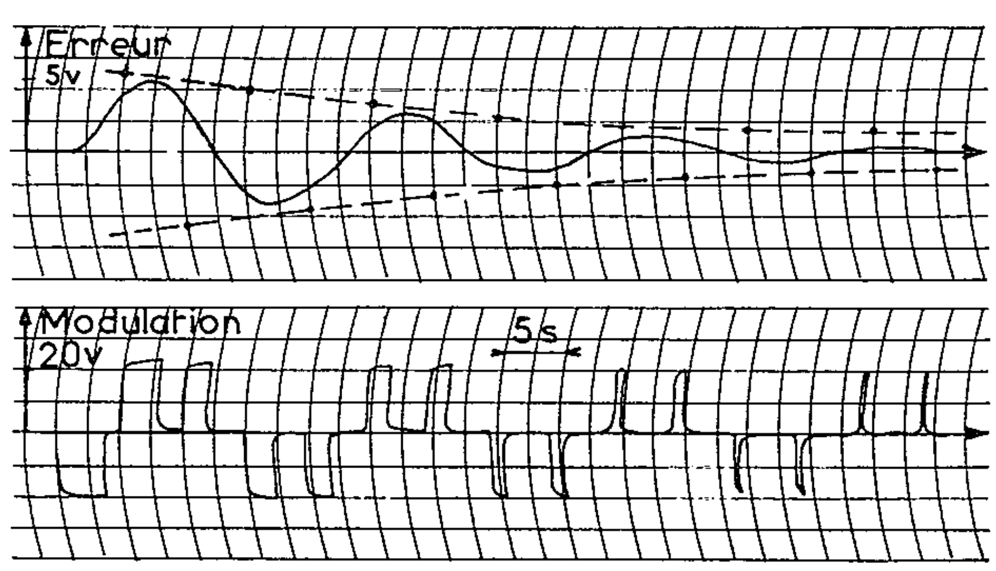



Fig. 5. — Stabilité asymptotique d'un système à modulation de largeur des impulsions et filtre du second ordre.

$T_e = 5$ s; LC $= 4$ s²; $k = 0{,}33$ V/s; $\varepsilon = 5$ V; A $= 20$ V.

*Temps de réponse d'une chaîne à modulation de largeur des impulsions, à partie continue du second ordre.* — Les équations aux différences finies, régissant un tel système ont été présentées antérieurement ([1]). Elles s'écrivent :

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n \left\{ -1 + \frac{T_e^2}{2LC} - \frac{Ak^2|\varepsilon_n|}{4L^2C^2}\left[2LC - (T_e - k|\varepsilon_n|)^2\right] \right\} = 0 \tag{5}$$

et

$$\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_n \left\{ -1 + \frac{T_e^2}{2LC} - \frac{A}{2LC}\,\frac{T_e^2}{|\varepsilon_n|} \right\} = 0 \tag{6}$$

suivant l'état de saturation du modulateur.

La condition suffisante assurant un temps de réponse $\alpha T_e$ à $\beta$ % près, avec $r^{\alpha}(\beta/100) = 1$ s'exprime par les inégalités

$$\left| -1 + \frac{T_e^2}{2LC} - \frac{A k^2 |\varepsilon|}{4L^2C^2}[2LC - (T_e - k|\varepsilon|)^2] \right| < \frac{1}{r} \tag{7}$$

et si $|\varepsilon| > T_e/k$,

$$\left| -1 + \frac{T_e^2}{2CL} - \frac{A}{2CL}\frac{T_e^2}{|\varepsilon|} \right| < \frac{1}{r}. \tag{8}$$

Nous déduisons (*fig.* 4), des conditions (7) et (8) le domaine à l'intérieur duquel le temps de réponse $\alpha T_e$ à $\beta$ % près est assuré. La figure 5 présente une vérification sur calculatrice analogique de la condition suffisante assurant un temps de réponse déterminé.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) Y. SEVELY et P. VIDAL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3185.

(2) P. VIDAL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5058.

(*Laboratoire de Génie Électrique de l'Université de Toulouse 2, rue Camichel, Toulouse.*)

ULTRASONS. — *Sur un pendule de mesure électronique de la pression de radiation dans les liquides.* Note (*) de MM. **Jacques Roure** et **Jean-Louis Garnier**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La méthode est basée sur l'utilisation d'un pendule formé par une tige de verre portant à une de ses extrémités un obstacle cylindrique placé dans un faisceau ultrasonore à étudier et à une autre extrémité une armature qui se déplace entre deux armatures fixes. Par suite de la valeur très faible du déplacement de l'obstacle dans le champ ultrasonore on peut en déduire la pression de radiation qui s'exerce sur celui-ci, d'où la possibilité d'effectuer une étude de champ ultrasonore au voisinage d'un transducteur, ainsi que la mesure de l'absorption des ultrasons dans un liquide.

1. L'utilisation d'un obstacle placé sur un faisceau d'ondes ultrasonores pour réaliser le diagramme de rayonnement du transducteur est une idée ancienne. Les travaux de Fox et Rock (1), Biquard (2) et Laville (3), Boyle et Lehmann (4) ont permis d'obtenir un certain nombre de résultats, mais au prix de difficultés de mesure assez considérables. Deux méthodes en effet ont été utilisées par ces chercheurs :

— soit suspendre un obstacle à un fil sans torsion et observer le déplacement à l'aide d'un microscope;

— soit interposer sur le faisceau une palette portée par un bras lié à un fil de torsion dont on mesure le couple.

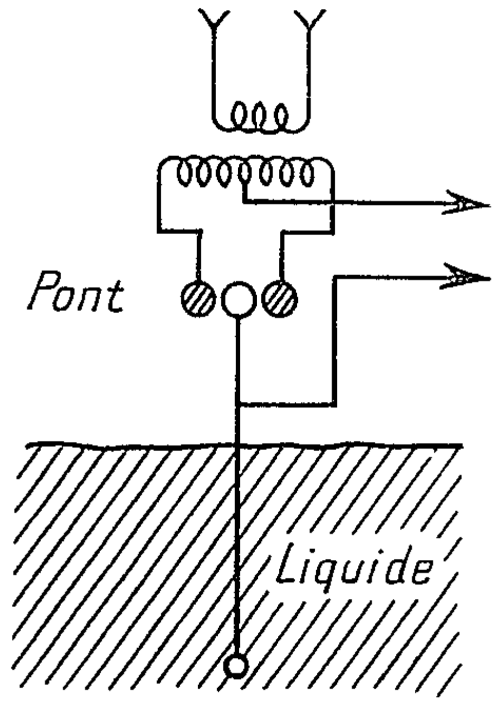
Dans les deux cas, la mesure est longue et délicate, de plus dans le second, on risque de ne mesurer que les moments résultant des forces de poussées appliqués à la palette et non la résultante générale de ces poussées.

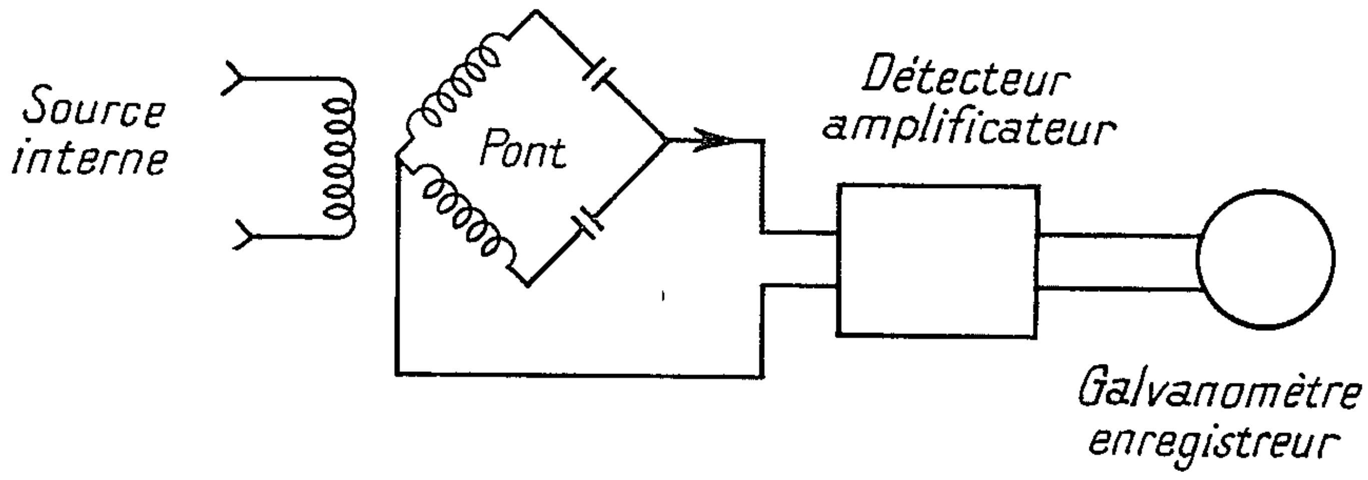
Le mode de fonctionnement de notre pendule est basé sur la variation de capacité engendrée, lors du déplacement du pendule, par la palette fixée à l'extrémité supérieure de la tige.

Réalisation du dispositif de mesure. — Deux tubes capillaires de verre, collés l'un à l'autre et de diamètres respectifs 0,7 et 0,3 mm servent de tige au pendule. Le tube fin porte au bout un obstacle constitué par un cylindre de laiton de 3 mm de hauteur pour un diamètre de 3 mm. Le tube le plus épais porte à son extrémité libre une palette de clinquant de 15 mm de diamètre qui se déplace entre deux plateaux de même dimension, parallèles et situés à la même distance 2,5 mm, de part et d'autre de la palette mobile. Par suite de la très faible amplitude des mouvements de la palette, il n'y a aucun inconvénient à ce que le système présente une dissymétrie car la courbe de réponse de l'ensemble de mesure est une droite dans la zone d'utilisation de l'appareillage.

Les armatures fixes sont montées dans un pont de Wheatstone et un dispositif détecteur et amplificateur permet de mesurer avec un galvanomètre les déplacements de l'équipage mobile. L'enregistrement semi-automatique est réalisé à l'aide d'un suiveur de spot. La rapidité de la mesure n'est limitée que par la constante de temps du galvanomètre.

2. Résultats obtenus. — *a. Sensibilité du pendule.* — Par suite de l'épaisseur non négligeable du tube capillaire qui supporte l'obstacle, le déplacement de l'aiguille du pendule est provoqué par la pression de radiation sur l'obstacle et sur le tube de verre. On s'affranchit de cet inconvénient en procédant à des mesures différentielles : une première




série de mesures est réalisée par lecture directe des déviations, une seconde série en interposant devant l'obstacle un écran de surface très supérieure (10 fois environ) à celle du petit obstacle.

Connaissant les caractéristiques physiques du pendule on en déduit la pression qui s'exerce sur l'obstacle.

Dans notre montage prototype, pour une aiguille de 34,7 cm de longueur, l'axe de rotation étant à 10,8 cm de la palette située dans l'armature des condensateurs, cette palette pesant 60 mg et le petit obstacle pesant 177 mg, nous obtenons une sensibilité en pression de l'ordre de 10 μbaryes pour un déplacement de 10 μ de l'obstacle, ce déplacement correspondant au passage d'un courant de 0,19 A dans le galvanomètre de mesure.

*b. Justesse.* — La variation est linéaire pour $\pm$ 2 mm de déplacement de l'obstacle par rapport au o.

*c. Fidélité.* — L'appareillage demande une bonne stabilité de la tension d'alimentation. Lorsque cette condition est réalisée, la mesure est fidèle à mieux qu'une division de lecture sur 150 divisions lorsque le galvanomètre est sur la sensibilité de 50 μA.

Ce pendule de pression de radiation est actuellement utilisé pour l'étude des champs ultrasonores au voisinage d'un transducteur et pour l'étude du vent acoustique, études qui donneront lieu à des publications ultérieures.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) Fox et Rock, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 223-228.
(2) Biquart, *Ann. Phys.*, Paris, 6, 1936, p. 195-304.
(3) Labory et Laville, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1401.
(4) Boyle et Lehmann, *Canad. J. Res.*, 22, 1928, p. 371-378.

ÉLECTRICITÉ. — *Résonance non linéaire, du type Duffing, d'un ensemble de deux circuits électriques couplés.* Note (*) de MM. **Fernand Boeri** et **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

On applique la méthode du premier harmonique à l'étude du régime permanent de deux résonateurs série électriques, couplés par mutuelle inductance, dans l'hypothèse où le circuit primaire comporte une non linéarité du type Duffing. On montre la possibilité d'obtention de courbes de résonance avec un ou deux sauts, et l'on l'effectue une discussion suivant la valeur des paramètres.

A. Étude analytique. — Les équations qui régissent le système couplé sont :

$$L_1 \frac{d^2 i_1}{dt^2} + R_1 \frac{di_1}{dt} + \frac{i_1}{c_1} + \lambda i_1^3 + M \frac{d^2 i_1}{dt^2} = \omega E_1 \cos\omega t + \omega E_2 \sin\omega t,$$

$$M \frac{d^2 i_1}{dt^2} + L_2 \frac{d^2 i_2}{dt_2} + R_2 \frac{di_2}{dt} + \frac{i_2}{c_2} = 0,$$

où $L_i$, $R_i$, $C_i$ sont les éléments (self, résistance, capacité) au primaire et au secondaire, $\lambda$, le paramètre de non-linéarité; E, l'amplitude du générateur sinusoïdal; M, le coefficient de mutuelle inductance.

En appliquant la méthode du premier harmonique et en supposant que :

$$i_1 = I_1 \cos(\omega t + \varphi),$$
$$i_2 = I_2 \cos \omega t$$

on obtient, tous calculs faits, l'équation suivante déterminant l'amplitude du courant secondaire $I_2$ :

$$(1)\qquad 9\lambda^2 (X_2^2 + R_2^2)^3 I_2^6 - 24\lambda\omega^3 (aX_2 + bR_2)(X_2^2 + R_2^2) I_2^4 + 16 M^4 \omega^6 (a^2 + b^2) I_2^2 - 16 M^6 \omega^8 E^2 = 0,$$

où $X_i$ sont les réactances au primaire et au secondaire,

$$a = X_1 X_2 - R_1 R_2 - M^2\omega^2,$$
$$b = R_1 X_2 + R_2 X_1.$$

L'analyse des résultats obtenus peut être classée de la manière suivante du point de vue de la discussion :

1. $\lambda = 0$. — On vérifie que $I_2 = M\omega E/\sqrt{a^2 + b^2}$ et l'on retrouve les résultats classiques du cas linéaire, notamment dans l'hypothèse couramment utilisée de l'amortissement faible et de l'accord des circuits, qu'il existe deux fréquences de résonance telles que :

$$\omega = \frac{\omega_0}{\sqrt{1 \pm k}}, \qquad \text{avec } k^2 = \frac{M^2}{L_1 L_2} \quad \text{et } \omega_0^2 = \frac{1}{L_1 C_1} = \frac{1}{L_2 C_2}.$$

2. $\lambda \neq 0$ *et amortissement négligeable.* — L'équation générale (1) définissant $I_2(\omega)$ est représentée par une cubique. On observe le phénomène

de saut dans tout intervalle où cette équation a trois racines réelles, c'est-à-dire pour deux pulsations $\omega_1$ et $\omega_2$ telles que

$$\frac{\omega_0}{\sqrt{1+k}} \leqq \omega_1 \leqq \omega_0 \qquad \text{et} \qquad \omega_2 \geqq \frac{\omega_0}{\sqrt{1-k}}.$$

3. *Cas général* ($\lambda \neq 0$, *amortissement quelconque, circuits accordés*). — Par analogie avec l'étude classique linéaire mettant en évidence l'existence de courbes de résonance à une ou deux bosses, on pose

$$x = Q_1 \Delta,$$

$\Delta$, dissonance, $Q_1$, coefficient de qualité du primaire,

$$Q_2 = \alpha Q_1, \qquad n^2 = \frac{M^2\omega^2}{R_1 R_2}, \qquad \text{indice de couplage.}$$

L'équation devient :

$$(2) \qquad A\lambda^2 y^3 - R_1 \eta \lambda B y^2 + R_1^2 \eta^2 C y - \eta^3 D = 0,$$

avec

$$y = I_2^2, \qquad \eta = \frac{R_1}{R_2},$$

$$A = 9(1 + 4\alpha^2 x^2)^2.$$
$$B = 48 n^2 \omega x (4\alpha^2 x^2 - \alpha n^2 - 1)(1 + 4\alpha^2 x^2).$$
$$C = 16\omega^2 n^4 [(4\alpha x^2 - n^2 - 1)^2 + 4(1+\alpha)^2 x^2].$$
$$D = 16 n^6 \omega^2 E^2.$$

Les résultats essentiels sont les suivants :

— Si $n^2 < 1/\alpha$ : on trouve un saut pour $x > 0$.

— Si $n^2 > 1/\alpha$ : le phénomène de saut se produit pour deux intervalles :

$$-\frac{1}{2\alpha}\sqrt{\alpha n^2 - 1} < x < 0 \qquad \text{et} \qquad x > \frac{1}{2\alpha}\sqrt{\alpha n^2 - 1}.$$

On note ici une analogie avec le couplage transitionnel séparant les variétés à une bosse et à deux bosses : la valeur critique de $n$ sépare ici les variétés comportant un saut de celles qui n'en comportent pas. Mais les conditions trouvées sont nécessaires, mais non suffisantes.

— Les conditions nécessaires *et suffisantes* pour la réalité des trois racines de l'équation (1) sont :

$$(3) \qquad B^2 - 3AC > 0.$$

$$(4) \qquad R_1^3 P(a_2) < \lambda D < R_1^3 P(a_1),$$

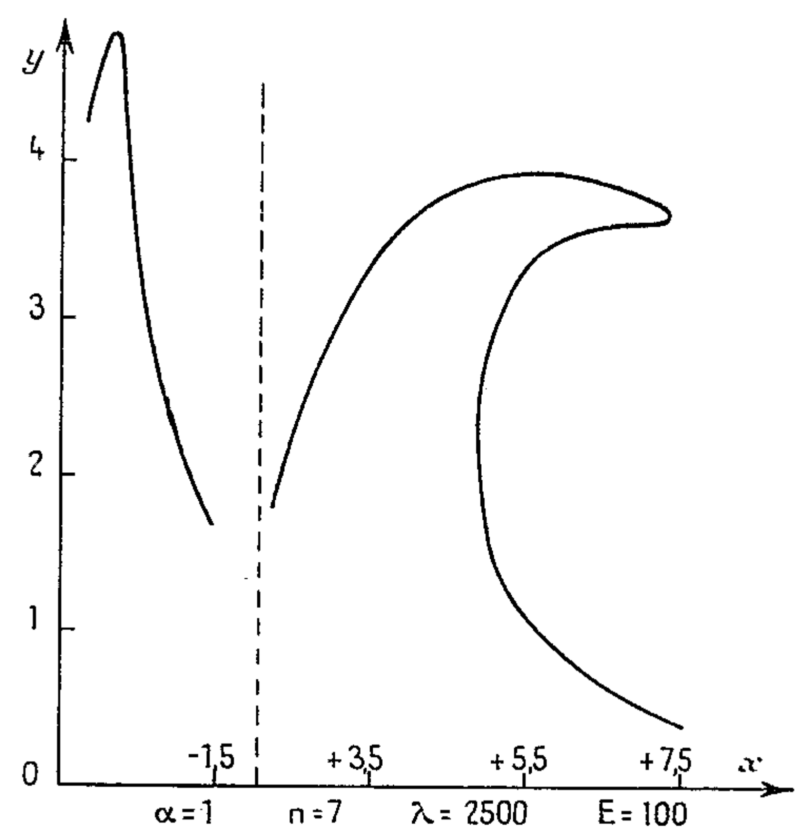
avec $P(X) = AX^3 - BX^2 + CX$;

$$a_1 = \frac{B - \sqrt{B^2 - 3AC}}{3A} \qquad \text{et} \qquad a_2 = \frac{B - \sqrt{B^2 - 3AC}}{3A}$$

— Il en résulte que *si l'on se fixe n et α*, on peut déterminer la valeur de $\lambda$ de manière à obtenir au moins un saut : il suffit de vérifier la double condition (4).

— Les conditions *d'obtention de deux sauts* sont les suivantes : dans le cas où les circuits ont même coefficient de qualité : $\alpha = 1$ : si l'on pose $X_0 = n^2 - 1$ et $X = 4x^2$, on montre que si $n$ est supérieur à une valeur critique $n_c \cong 6{,}10$, cela est réalisé dans tout intervalle où

$$X_1 < X < X_2 < 0 \quad \text{et} \quad X > X_3,$$




en désignant par $X_1$, $X_2$, $X_3$ dans l'ordre des valeurs croissantes les racines de l'équation :

$$X^3 - (1 + 2n^2) X^2 + X[(n^2 - 1)^2 - 6(1 + n^2)] - 3(1 + n^2)^2 = 0.$$

Les résultats précédents sont d'autant plus rigoureux que les circuits sont plus sélectifs, donc que les $Q_i$ sont grands devant l'unité.

B. Conclusions et remarques. — Nous avons effectué, par ailleurs, les calculs numériques de la solution exacte du système précédent avec une calculatrice arithmétique du type C. A. B. 500 et nous avons constaté que la méthode du premier harmonique donne une très bonne approximation lorsque le terme $\lambda i_1^3$ est petit devant $i_1/C_1$, c'est-à-dire en résolvant les équations par rapport à $I_1$ et en explicitant les paramètres

$$\lambda \ll \frac{4n^2 R_1^2}{(1 + 4\alpha^2 x_0^2) C_1 E^2},$$

où $x_0$ désigne une borne supérieure de $x$ compatible avec la validité de l'approximation imposée par l'utilisation de $Q\Delta$ (dissonance très faible devant l'unité).

Nous avons, d'autre part, relevé un grand nombre de courbes de résonance en fonction des divers paramètres :

$$I = f(E, n, \lambda, \alpha, x).$$

La figure ci-contre représente, par exemple, l'allure de la courbe de résonance répondant aux valeurs suivantes des paramètres :

$$\alpha = 1, \qquad n = 7, \qquad \lambda = 2500, \qquad F = 100.$$

D'une manière générale, ces courbes montrent que :

— Si $n < 1$ : on obtient un saut et un seul.

— Si $1 < n < n_0$ (d'après l'étude analytique précédente) : la bosse située dans la région des $x$ positifs donne naissance à un saut, tandis que son homologue dans la région des $x$ négatifs s'incline légèrement à droite.

— Si $n > n_0$ : l'inclinaison précédente est telle qu'un saut apparaît, tandis que la bosse située dans la région des $x$ positifs peut, soit se redresser (modification de la courbure de l'épine dorsale), soit se courber au point qu'il apparaît un troisième maximum instable.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(*Faculté des Sciences*
et *Centre de Recherches Physiques de Marseille.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur une méthode d'automatisation d'un pont de Schering.* Note (*) de M. **Roland Benetière**, transmise par M. Louis Néel.

Le dispositif décrit est destiné à maintenir un pont de Schering à l'équilibre lors de variations de la capacité ou des pertes de la cellule de mesure $C_X$, $R_X$.

La tension de déséquilibre du pont représenté sur la figure 1 est

$$V = \frac{Z_A Z_X - Z_B Z_N}{(Z_A + Z_B)(Z_X + Z_N)} U,$$

où U est la tension d'alimentation du pont,

$$Z_A = \frac{R_A}{1 + jQ_A}, \qquad Z_N = \frac{1}{j\omega C_N}, \qquad Z_B = R_B, \qquad Z_X = \frac{1 + jD_X}{j\omega C_X},$$

avec

$$Q_A = \omega R_A C_A, \qquad D_X = \omega R_X C_X.$$

On appelle $V_1$ et $V_2$ les composantes de V respectivement en phase et en quadrature avec U, $V = V_1 + V_2$, et l'on pose $\Delta C = C_N - C_X$, $\Delta D = Q_A - D_X$.

Lorsque le déséquilibre est faible (c'est-à-dire lorsque $\Delta C$ est négligeable devant $C_N$ et $\Delta D$ négligeable devant $Q_A$), le calcul montre qu'on obtient

$$V_1 = K[(4C_N + 3Q_A^2 C_N)(\Delta C) - 4Q_A C_N^2 (\Delta D)],$$
$$V_2 = jK[Q_A (\Delta C)^2 - 4C_N^2 (\Delta D)],$$

avec

$$K = \frac{U}{C_N^2 [17Q_A^2 - 8Q_A + 16]}.$$

Si les pertes du condensateur étudié sont suffisamment faibles (c'est-à-dire si $Q_A$ est faible), ces équations deviennent

$$V_1 = 4KC_N(\Delta C),$$
$$V_2 = -4jKC_N^2(\Delta D),$$

$V_1$ dépend seulement de $\Delta C$ et $V_2$ seulement de $\Delta D$.

L'équilibre du pont peut alors être réalisé simultanément :

— en annulant $V_1$ par l'action sur $C_N$;

— en annulant $V_2$ par l'action sur $C_A$.

Ces deux réglages sont indépendants.

Afin de rendre le pont automatique on utilise les tensions $V_1$ et $V_2$ pour commander deux moteurs qui réalisent les équilibres respectivement en capacités et en pertes.

Le schéma fonctionnel de l'asservissement est représenté par la figure 2.

Les circuits de mise en phase sont destinés à injecter dans les discriminateurs des tensions qui soient rigoureusement, soit en phase, soit en quadrature avec la tension V.

Afin de vérifier la validité de la méthode, nous avons mesuré les tensions $V'_1$ et $V'_2$ (proportionnelles à $V_1$ et $V_2$) en fonction de $\Delta C$ et $\Delta D$ pour différentes valeurs de la capacité et des pertes de la cellule de mesure.

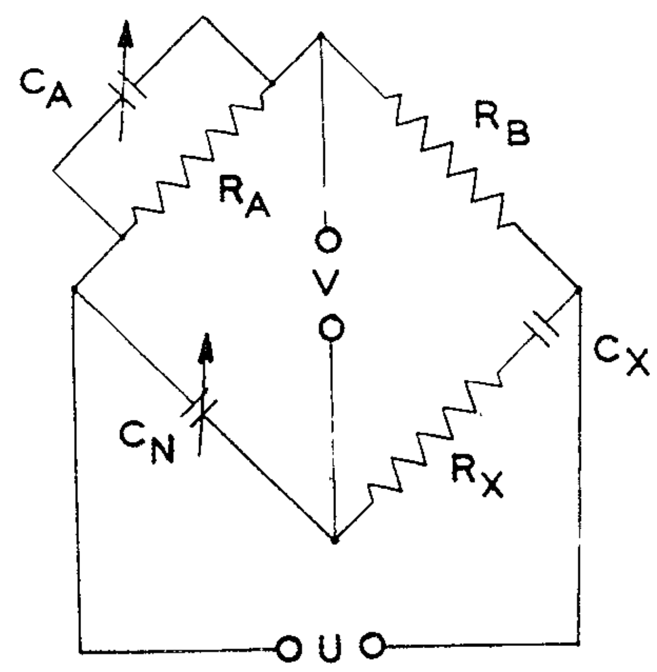



Fig. 1.

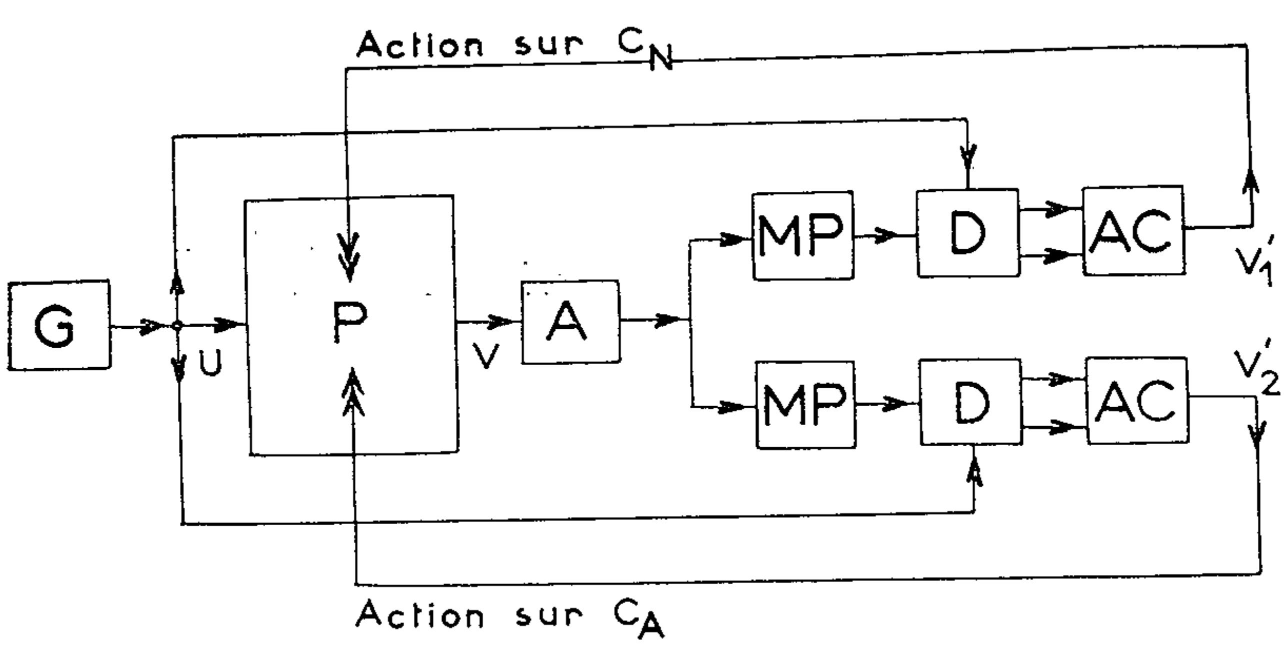



Fig. 2.

G, générateur; P, pont de Schering; A, amplificateur; MP, circuits de mise en phase; D, discriminateurs de phase; AC, amplificateurs différentiels à courant continu.

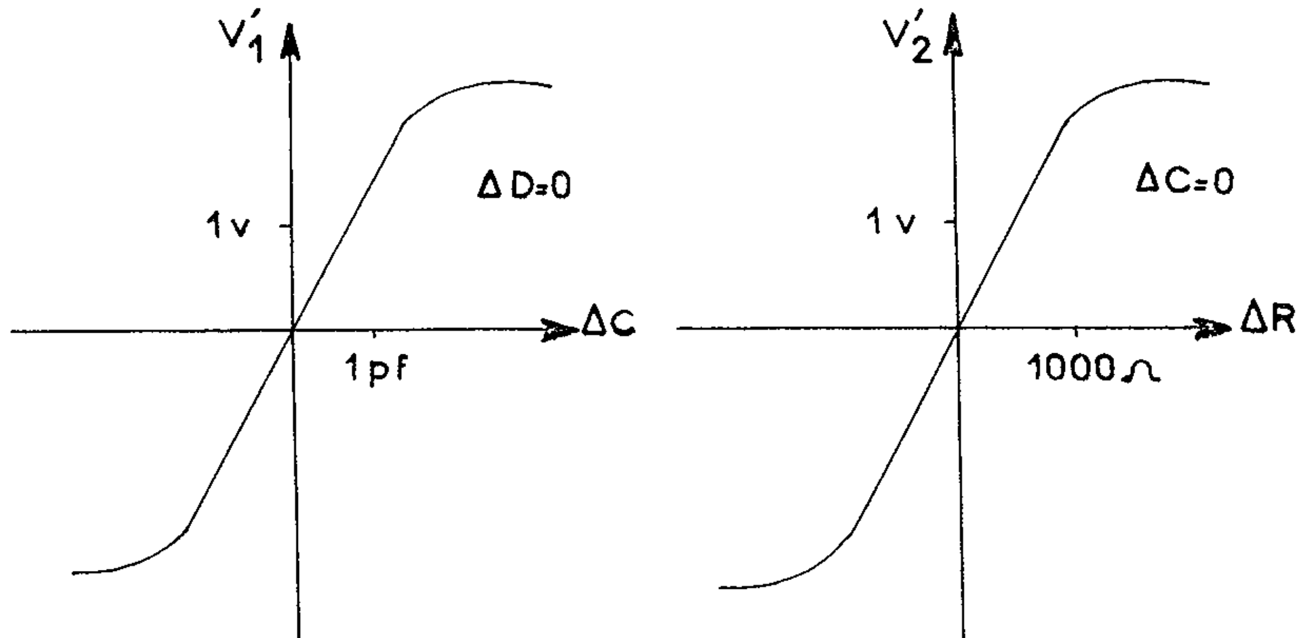



Fig. 3.

Les résultats montrent que :

1° Il existe un domaine de variations de $\Delta C$ et $\Delta D$ dans lequel $V'_1$ et $V'_2$ sont linéaires respectivement en $\Delta C$ et $\Delta D$.

La figure 3 donne un exemple des courbes correspondant à $C_x = 600$ pF, $R_x = 5\,000\,\Omega$ (soit $D_x \neq 0{,}019$, les mesures étant faites à 1000 Hz). Les limites de linéarité sont dues à la saturation des montages électroniques utilisés.

2° Il existe un domaine de variations de $\Delta C$ et $\Delta D$ dans lequel, à la limite de précision du pont, le déséquilibre en pertes n'agit pas sur $V'_1$ et le déséquilibre en capacités n'agit pas sur $V'_2$. C'est-à-dire que, par exemple, la tension $V'_1$ introduite par un déséquilibre $\Delta D$ est inférieure à la tension $V'_1$ introduite par un déséquilibre $\Delta C$ égal au seuil de précision du pont.

La largeur de ce domaine dépend de la valeur de $D_x$.

*En conclusion*, dans les limites précédentes, les deux réglages d'équilibre relatifs à la capacité et aux pertes sont donc indépendants, ce qui permettra aux servomécanismes de réaliser rapidement l'équilibre sans retouches successives.

(*) Séance du 6 avril 1964.

*(Laboratoire d'Électronique de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique de Nancy.)*

MAGNÉTISME. — *Sur la théorie de l'ordre magnétique.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

On démontre que la constante de proportionnalité $\lambda_R$ qui relie le spin et le champ moléculaire dans les configurations ordonnées de spins est invariante dans les opérations de symétrie du groupe cristallographique $\mathcal{G}$ auquel le cristal magnétique appartient. Cela reste vrai dans les structures à spins modulés.

Soit $H$ (1) l'énergie d'échange de Heisenberg-Néel [1], généralisée pour des interactions tensorielles d'ordre deux [[2], [3]]. (2) est l'équation de mouvement du spin $\mathbf{S}_R$. Dans les configurations statiques où $\dot{\mathbf{S}}_R = 0$, le parallélisme de $\mathbf{S}_R$ et du « champ moléculaire » $\mathbf{h}_R$ peut être exprimé par (3)

$$H = -2\sum_{RR'} \mathbf{S}_R . \mathbf{J}_{RR'} . \mathbf{S}_{R'}; \tag{1}$$

$$\hbar\dot{\mathbf{S}}_R = 2\mathbf{h}_R \wedge \mathbf{S}_R; \tag{2}$$

$$\lambda_R \mathbf{S}_R = \mathbf{h}_R = \sum_{R'} \mathbf{J}_{RR'} . \mathbf{S}_{R'}. \tag{3}$$

Ici $\lambda_R$ est une constante *positive* [4] pour des raisons de stabilité. (3) s'applique à deux types de configurations statiques : *a.* $(\mathbf{S}^i_R)^2 = (\mathbf{S}^i)^2$, soit $S_R$ constant quel que soit $\mathbf{R}$ sur un même réseau de Bravais $i$ et pour un même genre d'atomes [5]; *b.* $S_R$ n'est que *localement* constant et varie sinusoïdalement avec $\mathbf{R}$ [cas de certaines terres rares [6] et du chrome [7]]. (3) s'obtient également par la méthode des paramètres de Lagrange en cherchant les extrémums de $H$ (1) de sorte que la solution de (3), si elle satisfait les conditions appropriées *a* ou *b* garantit l'extrémum de $H$ (1). (3) est valable à toute température à condition de remplacer $\mathbf{S}_R$ par sa moyenne $\langle \mathbf{S}_R \rangle$ [selon la thermodynamique statistique [8] $\langle \mathbf{S}_R \rangle$ et $\langle \mathbf{h}_R \rangle$ sont parallèles]. $\lambda_R$ est donc en général une fonction de la température.

Sous forme matricielle, on a (1') et (3'), où $(\tilde{\mathbf{S}})$ et $(\mathbf{S})$ sont des vecteurs ligne

$$H = -2(\tilde{\mathbf{S}})(\mathbf{G})(\mathbf{S}); \tag{1'}$$

$$(\mathbf{G})(\mathbf{S}) = (\boldsymbol{\lambda})(\mathbf{S}) \tag{3'}$$

et colonne respectivement, $(\mathbf{G})$ est une matrice carrée et $(\boldsymbol{\lambda})$ une matrice diagonale. Introduisant des conditions cycliques de Born pour les spins on limite la sommation dans (1) à un cristal contenant $N = N_1 N_2 N_3$ mailles de translations élémentaires $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$. Si la maille contient $n$ atomes magnétiques, la dimension de $(\tilde{\mathbf{S}})$, $(\mathbf{S})$, $(\mathbf{G})$ et de $(\boldsymbol{\lambda})$ sera $3nN$.

Soit alors $\mathbf{O}_g$ un opérateur unitaire du groupe $\mathcal{G}$, représentatif de l'élément de symétrie $g$. Une opération de symétrie $g$ du groupe $\mathcal{G}$ doit

laisser l'énergie $H$ invariante et transformer une configuration de spin $(\mathbf{S})$ en une configuration énergétiquement équivalente $\mathbf{O_g}(\mathbf{S})$ (pas nécessairement identique). Ces conditions de symétrie seront satisfaites si

$$\mathbf{O_g}(\mathbf{G})\,\mathbf{O_g^{-1}} = (\mathbf{G}) \tag{4}$$

et si, $(\mathbf{S})$ étant solution de (3′), $\mathbf{O_g}(\mathbf{S})$ est aussi solution. Opérant avec $\mathbf{O_g}$ sur (3′) on a, en vertu de (4),

$$\mathbf{O_g}(\mathbf{G})\,(\mathbf{S}) = (\mathbf{G})\,\mathbf{O_g}(\mathbf{S}) = \mathbf{O_g}(\boldsymbol{\lambda})\,\mathbf{O_g^{-1}}\,\mathbf{O_g}(\mathbf{S}), \tag{3″}$$

$\mathbf{O_g}(\mathbf{S})$ sera solution si

$$\mathbf{O_g}(\boldsymbol{\lambda})\,\mathbf{O_g^{-1}} = (\boldsymbol{\lambda}). \tag{5}$$

Pour simplifier, considérons d'abord le cas de $n$ atomes cristallographiquement équivalents dans la maille et d'interactions isotropes, ce qui ramène les dimensions de $(\mathbf{S})$, $(\mathbf{G})$ et de $(\boldsymbol{\lambda})$ à $nN$. Soient $i, j\ (= 1, \ldots, N)$ les indices numérotant les mailles; $\mu, \nu\ (= 1, \ldots, n)$ les indices repérant les $n$ atomes dans la maille. Les spins $\mathbf{S}(\mathbf{R}^{i\mu})$ et $\mathbf{S}(\mathbf{R}^{j\nu})$ sont liés par une interaction $J(\mathbf{R}^{i\mu} - \mathbf{R}^{j\nu})$, mais aussi par une opération $g$ du groupe $\mathcal{G}$ [9]. Remplaçant dans la matrice $(\mathbf{G})$ l'interaction $J(\mathbf{R}^{i\mu} - \mathbf{R}^{j\nu})$ par le nombre 1, chaque fois que deux spins sont liés par la même opération de symétrie $g$, nous obtenons une matrice $\mathbf{D}(\mathbf{g})$ représentative de l'opérateur $\mathbf{O_g}$; $(\mathbf{G})$ (6) est donc une collection de matrices $\mathbf{D}(\mathbf{g})$ formant une représentation d'ordre $nN$ de $\mathcal{G}$,

$$(\mathbf{G}) = \sum_g J_g\,\mathbf{D}(\mathbf{g}); \tag{6}$$

$$D_{ij}\lambda_{jj} = \lambda_{ii}D_{ij}. \tag{7}$$

Soit $D_{ij}(g)$ un élément non nul de $\mathbf{D}(\mathbf{g})$. Selon (5) on doit avoir (7), ce qui prouve l'égalité des éléments de la matrice $(\boldsymbol{\lambda})$ ou encore que les $\lambda_n$ *appartiennent à la représentation identité.* (6) subsiste dans le cas d'interactions anisotropes [10]. La solution de (3) est donc transformée en un problème de valeurs et de vecteurs propres. Selon (3′) et (6), le vecteur $(\mathbf{S})$ se transforme, à un facteur près, en lui-même dans les opérations $\mathbf{D}(\mathbf{g})$ de $\mathcal{G}$. $(\mathbf{S})$ forme donc une base d'une représentation du groupe $\mathcal{G}$. [Pour le cas de plusieurs espèces d'atomes magnétiques, *cf.* [3], [11].]

*Réseau de Bravais.* — Dans ce cas ($n = 1$), nous allons à la fois spécifier la valeur de $\lambda_n$ et démontrer son invariance. Supposons d'abord les interactions isotropes. $(\mathbf{G})$ sera une collection (6′) de matrices $\mathbf{D}(\mathbf{t_{RR'}})$ représentatives de translations $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ et constituant une représentation du groupe abélien de translation $\mathcal{T} = \mathcal{G}$. Par ailleurs, leur réduction en $N$ représentations irréductibles à une dimension $\exp 2\pi i\mathbf{k}_i(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ est parfaitement connue [12]. Il y a donc une matrice $(\boldsymbol{\Phi})$ qui diagonalise $(\mathbf{G})$. Grâce à (6′), (8) et (9) on connaît donc les éléments $\lambda_{jj}$ (10) de la matrice

diagonale $(\Lambda)$,

$$(6') \qquad (\mathbf{G}) = \sum_{\mathrm{R}'} J_{RR'}\, \mathbf{D}(\mathbf{t}_{\mathbf{RR}'});$$

$$(8) \qquad ((\mathbf{\Phi}^{-1})\, \mathbf{D}(\mathbf{t}_{\mathbf{RR}'})\, (\mathbf{\Phi}))_{ij} = \exp(2\pi i \mathbf{k}_i.(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\, \delta_{ij};$$

$$(9) \qquad (\mathbf{\Phi}^{-1})\, (\mathbf{G})\, (\mathbf{\Phi}) = (\Lambda);$$

$$(10) \qquad \lambda_{jj} = \lambda(\mathbf{k}_j) = \sum_{\mathrm{R}'} J_{RR'} \exp 2\pi i \mathbf{k}_j.(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

La matrice $(\mathbf{\Phi})$ d'éléments $(\mathbf{\Phi})_{jl}$ (11) s'obtient alors par une simple identification

$$(11) \qquad (\mathbf{\Phi})_{jl} = \mathbf{\Phi}_j(\mathbf{k}_l) = \exp(-2\pi i \mathbf{R}_j.\mathbf{k}_l) \qquad (i, j, l = 1, \ldots, N).$$

La forme (12) de l'énergie $H$ nous amène à définir un vecteur ligne $(\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k}))$ (13) dont les éléments sont donnés par (13') [13]

$$(12) \qquad H = -2(\tilde{\mathbf{S}})\, (\mathbf{\Phi})\, (\Lambda)\, (\mathbf{\Phi}^{-1})\, (\mathbf{S});$$

$$(13) \qquad (\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k})) = (\tilde{\mathbf{S}})\, (\mathbf{\Phi});$$

$$(13') \qquad \sqrt{N}\, \mathbf{T}(\mathbf{k}_l)^* = \sum_{j=1}^{N} \mathbf{S}_j \exp(-2\pi i \mathbf{k}_l.\mathbf{R}_j).$$

L'inversion de (13) fournit alors (14). La transformation de Fourier utilisée dans [14] s'introduit donc d'une manière naturelle. En vertu de (10) à (14), l'énergie $H$ (12) peut se « décomposer selon les représentations irréductibles » (15)

$$(14) \qquad \mathbf{S}_j = \sum_{l=1}^{N} \mathbf{T}(\mathbf{k}_l) \exp(+2\pi i \mathbf{k}_l.\mathbf{R}_j);$$

$$(15) \qquad H = -2N \sum_{l=1}^{N} \lambda(\mathbf{k}_l)\, |\mathbf{T}(\mathbf{k}_l)|^2.$$

La représentation physiquement observée correspond au $\lambda(\mathbf{k}_j)$ le plus élevé, conformément à la proposition démontrée par Villain [15] : « la transformée de Fourier des intégrales d'échange est maximale ». La substitution de (14) dans (3) fournit alors directement [16] la proposition d'invariance *quel que soit* $\mathbf{R}$ de

$$(16) \qquad \lambda_R = \lambda(\mathbf{k}_j) = \lambda(-\mathbf{k}_j).$$

Notons que la *même* valeur $\lambda(\mathbf{k}_j)$ (10), (16) s'applique aussi bien au cas *a* de $S_R$ constant quel que soit $\mathbf{R}$ qu'au cas *b* d'une modulation sinusoïdale [18] de spin. Dans le cas *a*, on pose (17) et l'on a alors « l'hélice [17] (17 *a*). Dans le cas *b*, on pose (18) et l'on a « l'onde » (18 *b*) [18].

Ici **x**, **y**, **z** sont des vecteurs orthonormés, $\varphi$ est une phase arbitraire et l'on a utilisé l'abréviation (19)

$$\mathbf{T}(\mathbf{k}_j) = \frac{1}{2}(\mathbf{x} + i\mathbf{y})\, S \exp i\varphi; \tag{17}$$

$$\mathbf{S}_\mathbf{R} = \mathbf{x}\cos\psi + \mathbf{y}\sin\psi; \tag{17 a}$$

$$\mathbf{T}(\mathbf{k}_j) = \frac{1}{2} S\mathbf{z} \exp i\varphi; \tag{18}$$

$$\mathbf{S}_\mathbf{R} = S\mathbf{z}\cos\psi; \tag{18 b}$$

$$\psi = 2\pi \mathbf{k}_j.\mathbf{R} - \varphi. \tag{19}$$

Les considérations précédentes justifient, si besoin est, la méthode matricielle proposée dans [(3), (9), (11), (14)] et basée sur la nature scalaire dans $\mathcal{G}$ des constantes $\lambda_n$.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) W. Heisenberg, *Z. Physik*, 49, 1928, p. 619; L. Néel, *Ann. Phys.*, 12, n° 3, 1948, p. 137.

(2) H. Kramers, *Physica*, 1, 1935, p. 182; J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 52, 1941, p. 1178.

(3) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2078 et 3895.

(4) Ceci enlève toute valeur aux contre-exemples présentés par T. A. Kaplan (*Symposium on Ferromagnetism and Ferroelectricity*, Léningrad, juin 1963); par ailleurs, Kaplan pense que $\lambda_n$ n'est pas un invariant dans $\mathcal{G}$, mais seulement dans le groupe $\mathcal{S}$ des rotations continues de spins. S. Alexander (*Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 420) n'attache aucune propriété d'invariance à $\lambda_n$ [*cf.* ses équations (12) et (13) et son appendice A], mais retrouve comme seules solutions valables celles proposées par le présent auteur. Selon nous, $\lambda_n$ est un scalaire dans le groupe $\mathcal{G}$.

(5) J. M. Luttinger et L. Tisza, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 954.

(6) J. W. Cable, E. O. Wollan, W. C. Koehler et M. K. Wilkinson, *J. Appl. Phys.*, 32 S, 1961, p. 20, 48, 49.

(7) L. M. Corliss, J. M. Hastings et R. J. Weiss, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 211; G. Shirane et W. J. Takei, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, Suppl. B III, 1962, p. 35.

(8) M. Freiser, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 2003.

(9) Nous appliquons ici un raisonnement déjà utilisé dans (3) et dans E. F. Bertaut, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 321.

(10) A condition de prendre des matrices d'ordre 3 $nN$, ou encore des matrices d'ordre $nN$ dont les éléments sont des tenseurs (*cf.* E. F. Bertaut, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 460).

(11) E. F. Bertaut, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 256; *J. Appl. Phys.*, 33 S, 1962, p. 1138; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 252; *Magnetism*, III, chap. 4, Suhl et Rado, Academic Press, 1963.

(12) *Cf.* tout livre de théorie de groupes traitant des groupes de translation.

(13) Le facteur $N$ dans (13′) est incorporé pour des raisons de commodité et de conformité de notation avec des références antérieures (11); * signifie complexe conjugué.

(14) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 76.

(15) J. Villain, *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 1959, p. 303.

(16) On utilise le fait que $\mathbf{T}(\mathbf{k}_j)$ et $\mathbf{T}(-\mathbf{k}_j)$ sont linéairement indépendants et que $\mathbf{T}(\mathbf{k}_l) = 0$ pour $l \neq j$. La dégénérescence $\lambda(\mathbf{k}_j) = \lambda(-\mathbf{k}_j)$ est essentielle dans le cas général [*cf.* (11), (14)], même si $\mathcal{G}$ n'a pas de centre de symétrie.

(17) A. Yoshimori, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 807; T. Nagamiya, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 70 (*Colloque International de Magnétisme*, Grenoble, 1958).

(18) Une modulation sinusoïdale peut être stabilisée par une forte anisotropie uniaxiale $J_{zz}(3\cos^2\Theta - 1)$. On a pour $\mathbf{k}_j$ irrationnel selon les cas *a* $[\Theta = (1/2)\pi]$ ou *b* $(\Theta = 0)$

$$H_a = -2S^2(\lambda_{is}(\mathbf{k}_j) - J_{zz}); \qquad H_b = -2\left(\frac{1}{2}S^2\right)(\lambda_{is}(\mathbf{k}_j) + 2J_{zz}).$$

Ici $\lambda_{is}$ est la partie de $\lambda(\mathbf{k}_j)$ due aux interactions isotropes. L'onde suivant $Oz$ est stabilisée par rapport à l'hélice dans $Oxy$ si $J_{zz} > \lambda_{is}/4$; *cf.* T. Nagamiya, *J. Appl. Phys.*, 33 S, 1962, p. 1029.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

OPTIQUE. — *Analogie optique de la compression d'impulsion.* Note (*) de M. **Pierre Tournois**, présentée par M. Maurice Ponte.

Il existe une analogie complète entre les systèmes à compression d'impulsion et les combinaisons optiques. Les techniques propres aux combinaisons optiques peuvent être appliquées à des systèmes de compression d'impulsion et réciproquement. Cette analogie est montrée dans le cas particulier le plus simple de la compression d'une impulsion rectangulaire modulée linéairement en fréquence à laquelle correspond la parabole optique. On déduit de cette analogie une définition des fréquences spatiales instrumentales dont la loi de variation dans la pupille traduit la réponse percussionnelle de l'instrument et définit sa qualité.

*Compression d'une impulsion rectangulaire.* — Les techniques de compression d'impulsion par ondes progressives acoustiques ou électromagnétiques dans une ligne utilisent souvent, à l'heure actuelle, pour leurs applications au radar, un signal électrique d'entrée rectangulaire de longueur T, d'amplitude unité, modulé linéairement en fréquence dans une bande $\Delta f$ autour d'une fréquence moyenne $f_0$ (*fig.* 1).

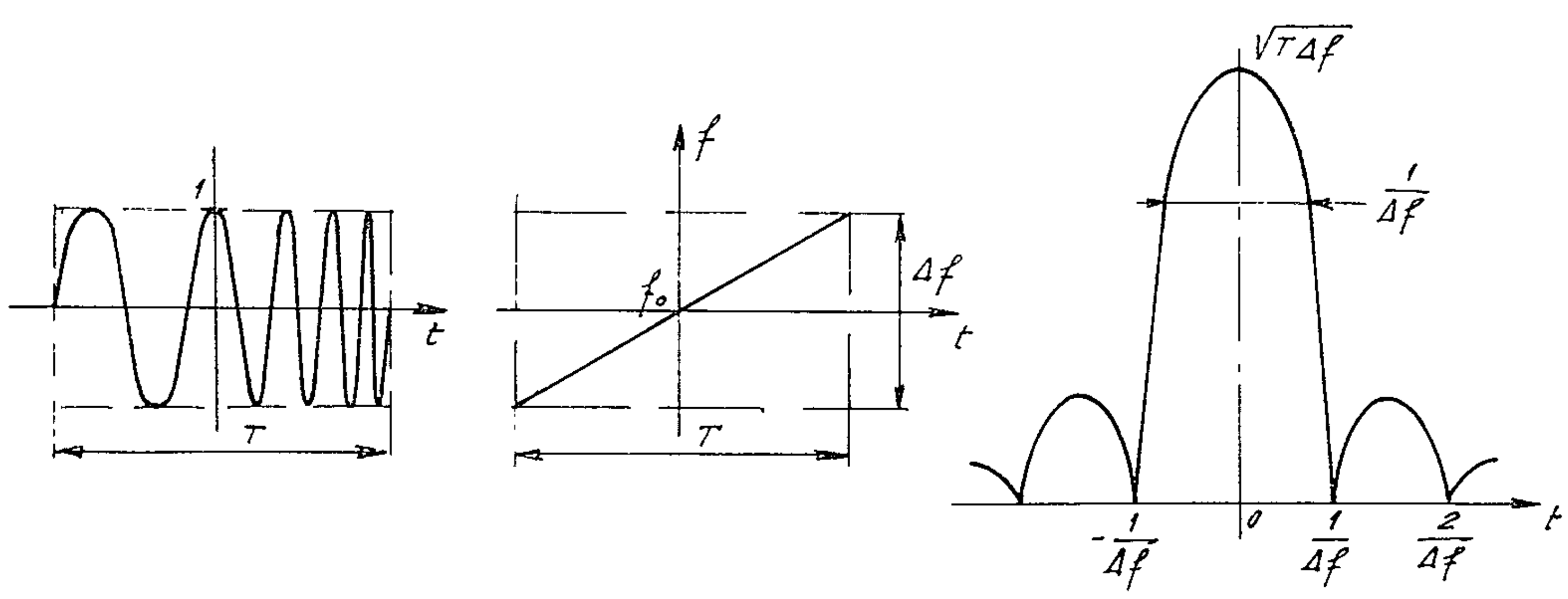



Fig. 1.

Ce signal est appliqué à l'origine de la ligne progressive ou filtre et il est, alors, nécessaire que cette ligne possède des caractéristiques dispersives telles que le temps de retard de groupe $t_R$ soit, en un point d'abscisse $x$ de la ligne, le plus linéaire possible en fonction de la fréquence dans la bande $\Delta f$ de fréquence moyenne $f_0$. Dans ces conditions (pour lesquelles on recherche des lignes dont le temps de retard $t_R$ présente un point d'inflexion pour la fréquence $f_0$), on recueille en un point d'abscisse $x_0$, un signal de sortie dont l'enveloppe est une courbe en $(\sin t)/t$, dont l'amplitude est $\sqrt{T\Delta f}$ fois plus grande et dont la longueur temporelle à mi-hauteur est $T' = 1/\Delta f$ (*fig.* 1).

En un point d'abscisse $x$ différent de l'origine et de $x_0$, l'enveloppe du signal est donnée par une expression qui contient des intégrales de Fresnel et dont l'évolution, en fonction du temps, s'obtient en déplaçant, sur la spirale de Cornu, un arc de longueur constante dont la corde représente l'amplitude du signal à un instant donné. La longueur temporelle T' à mi-hauteur, de ce signal varie en fonction de l'abscisse $x$ suivant la courbe de la figure 2.

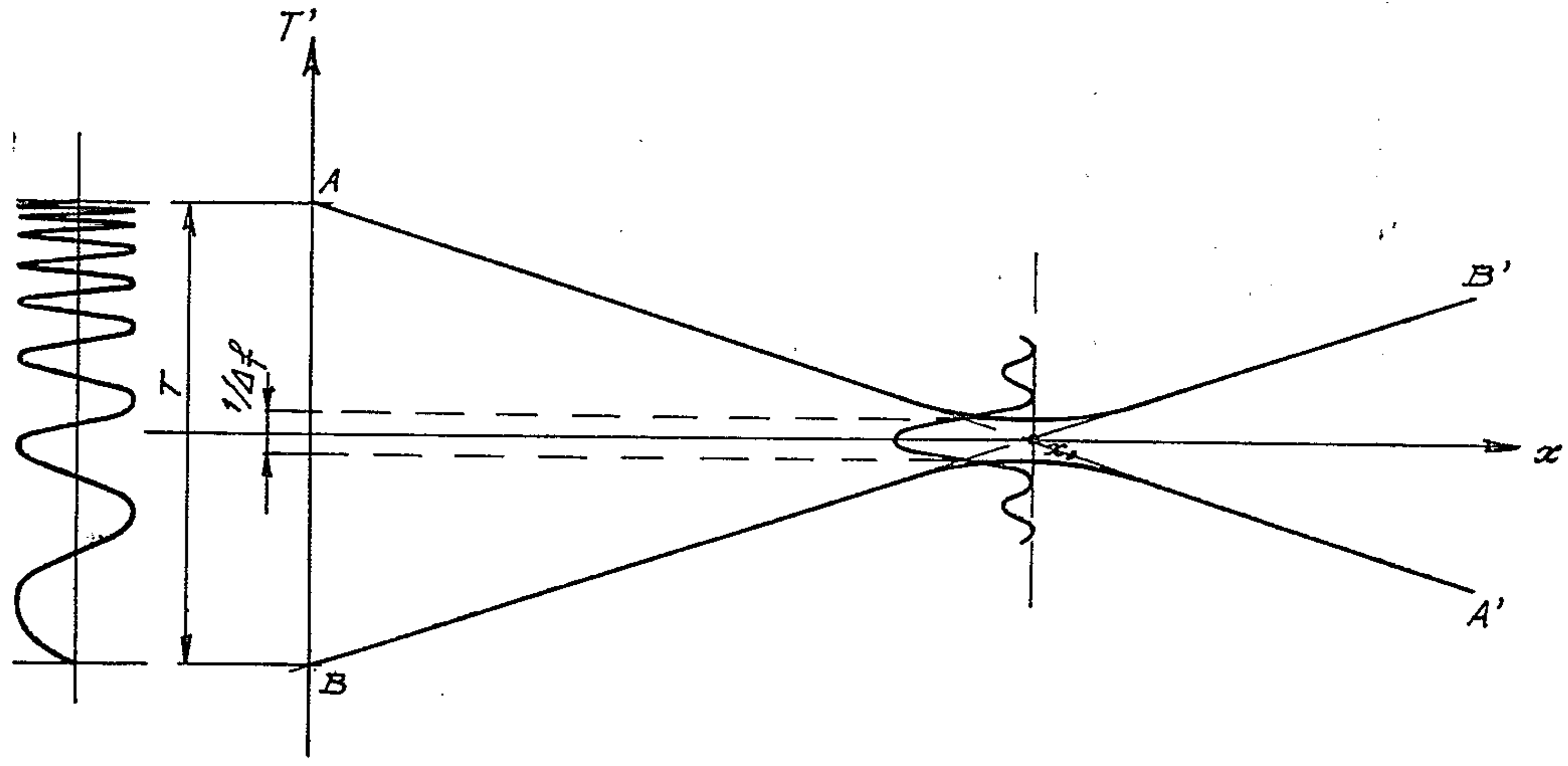



Fig. 2.

La modulation linéaire de fréquence du signal d'entrée signifie que la phase $\varphi$ de ce signal varie de façon parabolique en fonction du temps à l'origine de la ligne.

*Schéma optique correspondant.* — On considère le plan méridien d'un miroir parabolique (*fig.* 3) et le raisonnement qui suit est fait dans ce plan comme s'il existait seul.

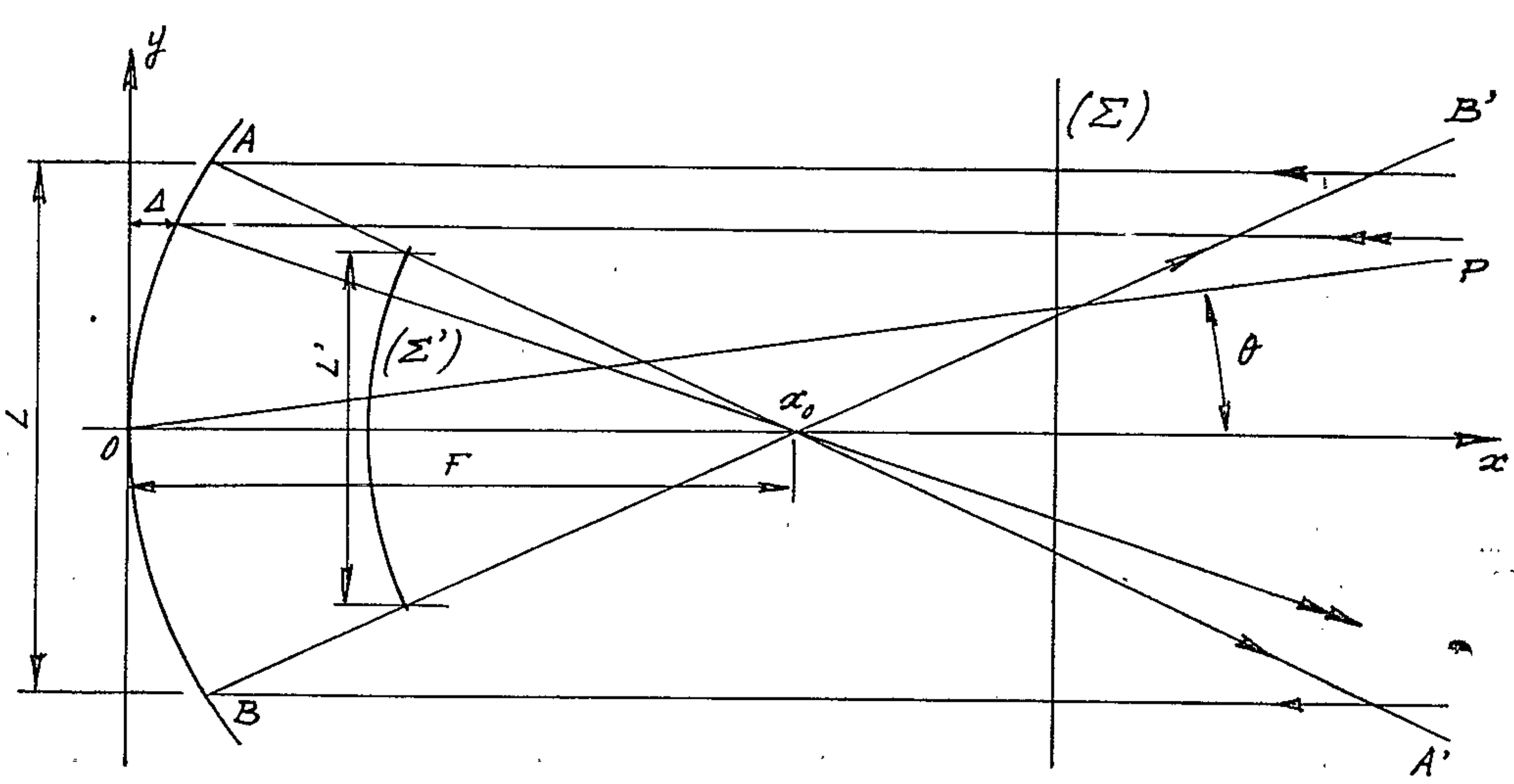



Fig. 3.

Soit une onde plane $(\Sigma)$, provenant du point à l'infini situé sur $Ox$. Cette onde se dirige vers la parabole et au moment où elle arrive en O, les différents points de cette onde subissent des différences de marche $\Delta$, donc des différences de phase $\varphi = (2\pi/\lambda)\,\Delta$ paraboliques en fonction de $y$ dans la dimension L de la pupille. Le signal optique, à l'origine O de l'axe $Ox$, présente donc une phase parabolique suivant $Oy$ et il est limité à la dimension L. Ce signal est à rapprocher du signal électrique d'entrée de la ligne à compression d'impulsion. L'onde plane $(\Sigma)$ devient après réflexion une onde sphérique $(\Sigma')$ dont la dimension est limitée en fonction de l'abscisse $x$, par le cône (AA', BB'). Ce cône, qui limite la longueur L' à mi-hauteur du signal optique, est à rapprocher du cône de la figure 2. Enfin, au point d'abscisse $x_0$, le signal optique, qui serait un point en négligeant la diffraction, est un $(\sin y)/y$ de longueur à mi-hauteur : $L' = (\lambda/L)\,F$ (F, distance focale de la parabole), tout à fait comparable au signal électrique reçu au point d'abscisse $x_0$ de la ligne à compression d'impulsion. On peut dire, pour cette ligne à compression d'impulsion, que le point d'abscisse $x_0$ est le « foyer » du miroir synthétique qu'elle représente.

*Fréquences temporelles et fréquences spatiales instrumentales.* — Il manque au schéma optique précédent les notions de fréquence et de retard. De la même manière que dans le signal électrique on définit la fréquence instantanée par

$$f(t) = \frac{d\varphi}{2\pi\,dt}$$

et le temps de retard par

$$t_R(f) = -\frac{d\varphi}{2\pi\,df},$$

on doit définir, dans le signal optique, la fréquence spatiale en un point par

$$\sigma(y) = \frac{d\varphi}{2\pi\,dy} = \frac{1}{\lambda}\,\frac{d\Delta}{dy}$$

et la longueur de retard par

$$y_R(\sigma) = -\frac{d\varphi}{2\pi\,d\sigma} = -\frac{1}{\lambda}\,\frac{d\Delta}{d\sigma}.$$

Et, en reprenant le fonctionnement de la parabole de la figure 3 : le signal optique d'entrée en O est rectangulaire de longueur L suivant $Oy$ d'amplitude unité, il est modulé linéairement en fréquence spatiale par la parabole elle-même dans une bande $\Delta\sigma$ autour de $\sigma_0 = 0$.

On recueille, au point d'abscisse $x_0$ (parce que la loi de longueur de retard $y_R$ imposée par la parabole est linéaire en fonction de la fréquence spatiale dans la bande $\Delta\sigma$) un signal de sortie dont l'enveloppe est une

courbe en $(\sin y)/y$ dont l'amplitude est $\sqrt{L\Delta\sigma}$ fois plus grande et dont la longueur à mi-hauteur est

$$L' = \frac{1}{\Delta\sigma} = \frac{\lambda}{L}F, \quad \text{d'où} \quad \Delta\sigma = \frac{L}{\lambda F} \quad (fig.\ 4).$$

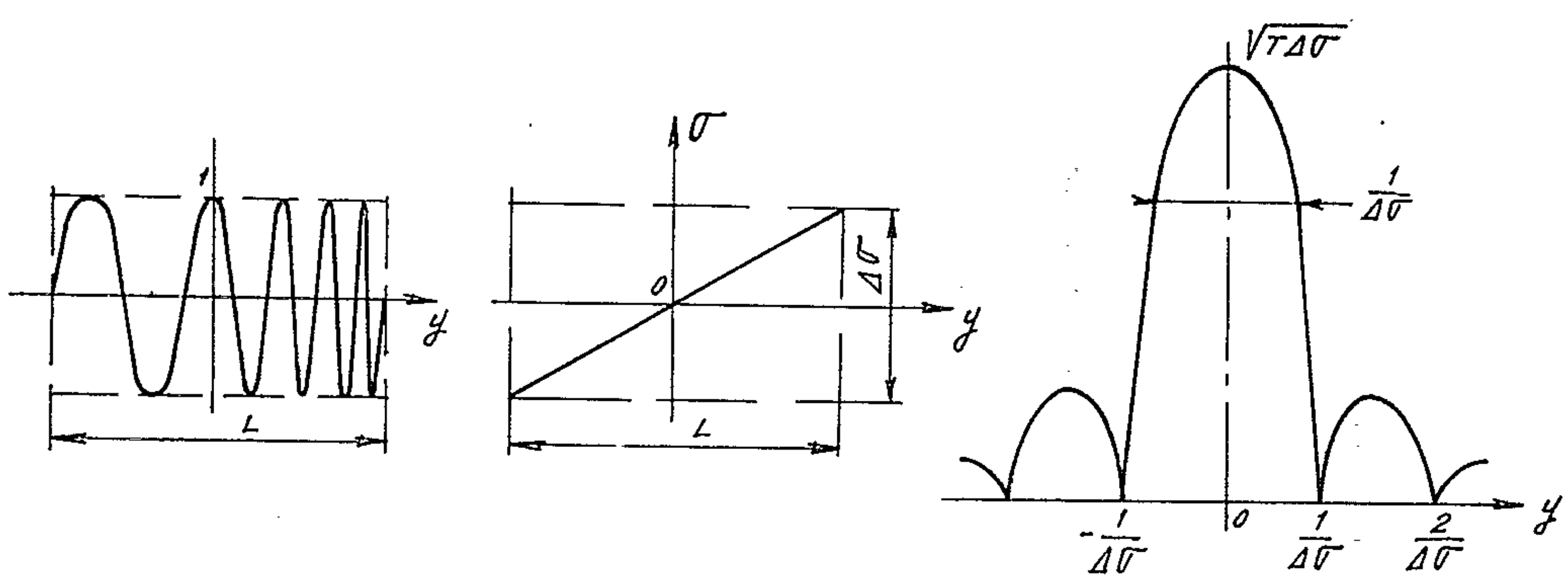



Fig. 4.

Il faut remarquer que la loi des fréquences spatiales $\sigma(y)$ a été introduite ici par la parabole, c'est-à-dire par l'instrument, et non par l'objet qui était le point à l'infini sur $Ox$; $\sigma(y)$ est, en quelque sorte, la réponse percussionnelle de l'instrument. Si le point à l'infini n'est plus dans la direction $Ox$, mais dans la direction OP, faisant l'angle $\theta$ avec $Ox$, la nouvelle loi des fréquences spatiales instrumentales $\sigma'(y)$ est donnée par

$$\sigma'(y) = \sigma(y) + \frac{\operatorname{tg}\theta}{\lambda}.$$

C'est un simple décalage $\sigma_0$ de $\sigma(y)$ dépendant de $\theta$.

Le codage, la superposition d'informations séparées ou la séparation d'informations superposées peuvent constituer des applications de cette analogie.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(*Laboratoire de Recherches de la C. S. F.,*
*à Corbeville par Orsay, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude de l'anisotropie optique moléculaire d'alcanes normaux.* Note (*) de MM. **Claude Clément** et **Pierre Bothorel**, présentée par M. Paul Pascal.

Les anisotropies optiques moléculaires $\gamma^2$ d'alcanes normaux ont été mesurées par diffusion Rayleigh dépolarisée des liquides purs ou de solutions dans divers solvants. Les valeurs de $\gamma^2$ sont faibles, mais non négligeables devant celles de molécules plus polarisables, comme les composés aromatiques. Ces anisotropies optiques « apparentes » sont fortement influencées par le milieu. On définit, par contre, une anisotropie optique « réduite », indépendante de l'environnement moléculaire.

Les anisotropies optiques moléculaires $\gamma^2$ de 10 alcanes normaux ont été mesurées à l'état liquide et en solution dans divers solvants par diffusion Rayleigh dépolarisée (*voir* tableau I).

Par définition,

$$\gamma^2 = \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2},$$

$\alpha_{xx}$, $\alpha_{yy}$, $\alpha_{zz}$ sont les polarisabilités optiques principales de la molécule; O$x$, O$y$, O$z$, ses axes principaux de polarisabilité. On définit également « l'anisotropie optique réduite » $m^2$ par le rapport [1] :

$$m^2 = \frac{\gamma^2\,(\text{composé étudié en solution dans un solvant donné})}{\gamma^2\,(\text{composé de référence étudié en solution dans le même solvant})}.$$

Les valeurs de $m^2$ par rapport au dodécane ont été calculées pour tous les alcanes dans divers milieux.

Les mesures de $\gamma^2$ ont été faites à 25°C. La longueur d'onde de la lumière incidente est de 5 460 Å. L'expérience a montré que pour tous les composés étudiés, on pouvait négliger l'intensité des raies Raman, elle est au maximum 100 fois plus faible que l'intensité de la raie Rayleigh. Le tétrachlorure de carbone fait exception à cette règle, l'intensité totale des raies Raman atteint près de 10 % de l'intensité de la raie Rayleigh. Mais ceci n'entraîne pas d'erreur systématique dans l'utilisation du tétrachlorure de carbone comme solvant. Les valeurs de $\gamma^2$ ont été calculées à partir d'une constante absolue de Lord Rayleigh du benzène en lumière naturelle égale à $16{,}3.10^{-6}\ \text{cm}^{-1}$ [2].

Le butane normal ne peut pas être étudié directement à l'état liquide à température ordinaire (son point d'ébullition est de 0,6°C). Il a été liquéfié, puis filtré à — 20°C dans une chambre froide; l'intensité diffusée dépolarisée, nécessaire au calcul de $\gamma^2$ [3], a été mesurée à 25°C dans des cellules spécialement scellées.

*Discussion.* — L'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2$ du benzène en solution dans le tétrachlorure de carbone est de 36 $\text{Å}^6$. Les valeurs expérimentales de $\gamma^2$ du tableau I sont inférieures à ce nombre, mais ne sont

TABLEAU I.

| Composés. | $\gamma^2$ (Å$^6$), liquide pur. | $\gamma^2$ (Å$^6$), en solution dans le CCl$_4$. | cyclohexane. | pentane. | heptane. | $m^2$, liquide pur. | Référence dodécane. $m^2$ en solution dans le CCl$_4$. | cyclohexane. | pentane. | heptane. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Butane....... | 2,22 | – | – | – | – | 0,14 | – | – | – | – |
| Pentane...... | 2,93 | 2,65 | 2,87 | 2,93 | – | 0,19 | 0,28 ± 0,03 | 0,29 ± 0,03 | 0,23 ± 0,03 | – |
| Hexane....... | 4,10 | 3,69 | 3,40 | – | – | 0,27 | 0,39 ± 0,04 | 0,34 ± 0,04 | – | – |
| Heptane...... | 5,38 | 4,30 | 4,25 | 4,96 | 5,38 | 0,35 | 0,45 ± 0,04 | 0,43 ± 0,04 | 0,39 ± 0,04 | 0,38 ± 0,04 |
| Octane....... | 6,64 | 5,18 | 5,19 | – | 6,70 | 0,43 | 0,54 ± 0,05 | 0,52 ± 0,05 | – | 0,47 ± 0,05 |
| Nonane....... | 8,50 | 6,20 | 6,23 | 7,90 | – | 0,55 | 0,65 ± 0,06 | 0,63 ± 0,06 | 0,62 ± 0,06 | – |
| Décane....... | 10,77 | – | 7,36 | – | 10,34 | 0,70 | – | 0,74 ± 0,07 | – | 0,73 ± 0,07 |
| Undécane..... | 13,11 | – | 8,66 | 10,64 | – | 0,85 | – | 0,87 ± 0,09 | 0,83 ± 0,08 | – |
| Dodécane..... | 15,29 | 9,53 | 9,88 | 12,78 | 14,08 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Hexadécane... | 26,95 | 14,29 | 15,30 | 19,84 | 22,18 | 1,76 | 1,48 ± 0,15 | 1,55 ± 0,15 | 1,55 ± 0,15 | 1,57 ± 0,15 |

jamais négligeables devant l'anisotropie optique du benzène. On a longtemps pensé que les liaisons atomiques $\sigma$ devaient être bien moins anisotropes que les liaisons $\pi$. Ces résultats, qu'on doit rapprocher de ceux obtenus en magnétisme ([4]), montrent au contraire que l'écart n'est pas très grand.

L'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2$ d'un alcane donné varie beaucoup quand on passe du liquide pur aux solutions, ou même d'une solution à une autre, de solvant différent. Cet effet est d'autant plus marqué que la masse moléculaire de l'alcane est plus grande. Les valeurs expérimentales de $\gamma^2$ ne sont que des anisotropies optiques « apparentes », dépendant des actions intermoléculaires. Dans ces conditions, la comparaison d'anisotropies optiques expérimentales de composés étudiés dans les milieux différents semble n'avoir aucun sens. On peut espérer, par contre, qu'en première approximation, la perturbation créée par un solvant sur l'anisotropie optique apparente soit la même pour tous les solutés. Si cette hypothèse est vérifiée, les valeurs de $m^2$ d'un alcane en solution dans divers solvants par rapport à un composé de référence doivent être identiques. Pour des raisons techniques, la valeur de $\gamma^2$ du dodécane est toujours connue avec plus de précision que celles des autres alcanes. C'est pourquoi nous avons choisi le dodécane comme composé de référence dans le calcul de $m^2$. On voit sur le tableau I que les valeurs de $m^2$ d'un même alcane dans tous les solvants sont égales, à l'erreur expérimentale près. On a également calculé les rapports $m^2$ des alcanes par rapport au dodécane dans le cas des liquides purs; ces valeurs diffèrent largement des précédentes. Mais on doit remarquer que les rapports relatifs aux liquides purs ne correspondent pas à des anisotropies optiques « réduites », puisque l'environnement moléculaire n'est pas le même dans le dodécane et les autres alcanes purs.

Cette anisotropie optique réduite, $m^2$ est caractéristique de la structure géométrique et électronique de la molécule. Comme on le montrera dans une prochaine publication, il est possible de déterminer la structure moléculaire des alcanes en interprétant les valeurs expérimentales de $m^2$.

(*) Séance du 23 mars 1964.

([1]) P. Bothorel, *Ann. Chimie*, 4, 1959, p. 669-712.
([2]) C. I. Carr et B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1616.
([3]) C. Clément et P. Bothorel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 494.
([4]) B. Lemanceau, *Thèse*, Bordeaux, 1958; J. de Villepin, *Thèse*, Bordeaux, 1963 et *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 901-926; E. Poquet, *Thèse*, Bordeaux, 1963.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération, à Talence, Gironde.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Étude des propriétés électriques de lames minces de germanium, orientées par épitaxie sur un monocristal de fluorine.* Note (*) de M. **Jean Marucchi**, transmise par M. Louis Royer.

On mesure, en fonction de la température, les propriétés électriques de lames minces de germanium orientées par épitaxie. Des mesures d'effet Hall et de conductivité permettent l'étude de la mobilité des porteurs.

La formation de couches minces de germanium, orientées par épitaxie sur la face (111) de la fluorine a été étudiée dans une Note précédente ([1]). Ces résultats ont été confirmés depuis par d'autres auteurs et en particulier par B. W. Sloope et C. O. Tiller ([2]). Les propriétés électriques de ces lames ont conduit à une étude assez longue qui a permis de trouver des résultats reproductibles suffisamment satisfaisants quand on se place dans certaines conditions particulières.

Les lames minces sont préparées dans un diffractographe électronique, à partir d'un germanium de type $n$ et de 50 Ω de résistivité dont l'évaporation se fait dans un creuset en graphite spectroscopiquement pur. Le chauffage se faisant par passage d'un courant alternatif (180 A) dans la masse du graphite, il a été nécessaire de réaliser un montage spécial permettant d'éviter l'action perturbatrice du champ alternatif sur le faisceau électronique : de cette manière, on a pu suivre l'évolution de l'état cristallin de la surface tout au long de l'expérience.

On contrôle la vitesse de projection (8 à 10 Å/s) à l'aide d'un témoin en verre très mince, placé près de la surface de la fluorine et qui est ensuite pesé sur une microbalance donnant le 1/1000 de milligramme. Le vide est maintenu à $2.10^{-5}$ mm de mercure et la température est fixée à 475°C pendant toute la durée de l'opération.

L'étude des propriétés électriques a été obtenue à l'aide du montage de la figure 1, dont l'isolement a été particulièrement soigné (*fig.* 1).

L'échantillon est de forme rectangulaire 10×5 mm environ et comporte cinq contacts électriques réalisés à l'aide de fils d'or soudés sur le germanium par thermopression ([3]). La lame mince est alimentée par une source à courant continu donnant une intensité de 0,5 mA qui reste constante à 2/1000 près quand l'impédance de l'échantillon varie de 10 à 100 000 Ω. Les commutateurs $C_{II}$ et $C_T$ sont couplés et permettent de mesurer la tension de Hall et la conductivité quand on se place successivement sur les positions 1 et 2. La mesure de l'effet Hall s'effectue à l'aide de la méthode décrite par Lindberg ([4]). Quand on inverse le courant et l'induction (4 500 gauss) aucune différence appréciable n'est mise en évidence et l'on admettra que les phénomènes parasites tels que les effets Ettingshausen, Nernst et Righi-Leduc sont négligeables à l'échelle de la précision. Diverses corrections ont été effectuées; on a en particulier tenu compte du « shorting

effect » ([5]) et de l'erreur apportée par la résistance R qui n'est pas négligeable devant l'impédance d'entrée du voltmètre mesurant la tension de Hall.

La lame mince est introduite dans un cryostat dont l'enceinte intérieure est remplie d'hélium à la pression atmosphérique. La couche de

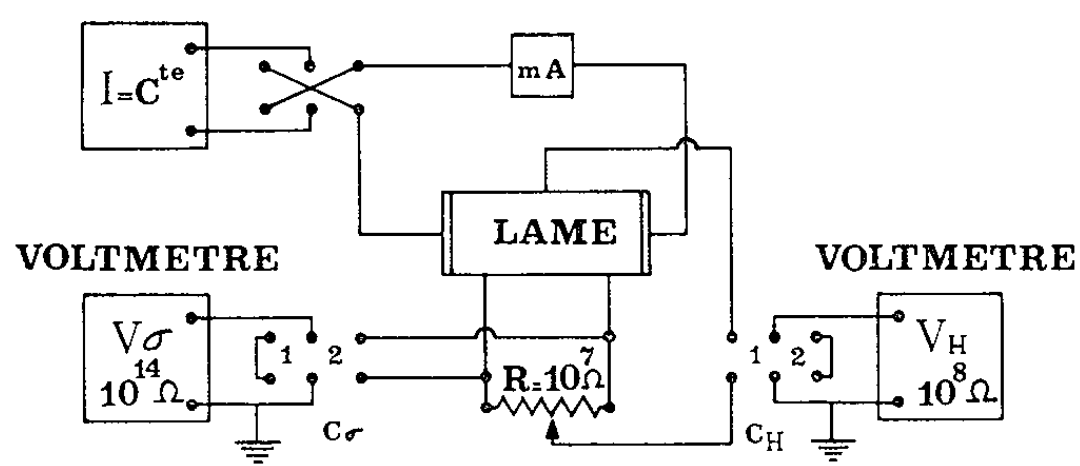



Fig. 1.

germanium monocristalline est en effet déposée sur un support de fluorine qui est un isolant et qui empêche l'équilibre thermique d'être atteint lorsqu'un courant électrique traverse la lame. Il est donc nécessaire de placer l'ensemble dans un gaz bon conducteur thermique et d'utiliser des fils très fins pour faire les mesures électriques.

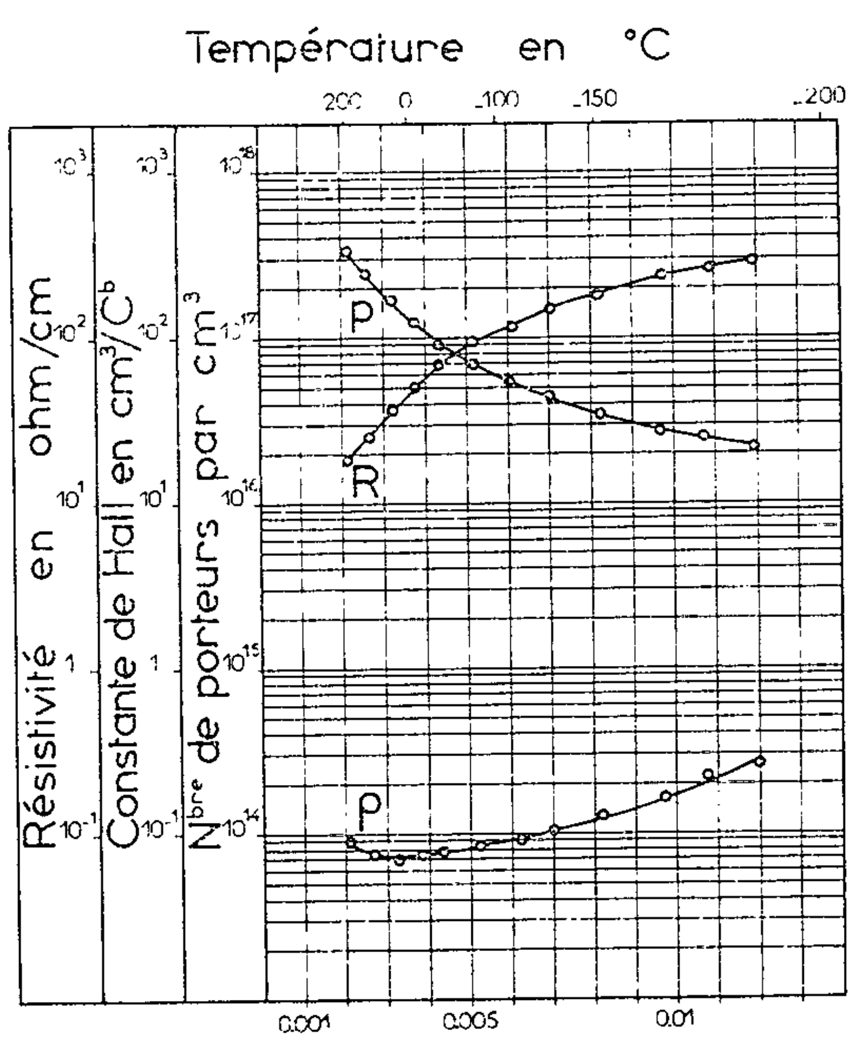



Fig. 2.

Le thermocouple est soudé sur une plaque de cuivre, placée à côté de la lame à étudier et dont la surface est suffisamment grande pour que l'erreur commise sur la température soit négligeable. Dans ces conditions,

on a pu faire varier la température de — 194 à + 200°C. Pour les hautes températures, la limite supérieure de 200°C est liée à la nature même des soudures qui deviennent fragiles et se détachent.

*Résultats expérimentaux.* — Les mesures d'effet Hall ont montré que les lames obtenues sont toujours de type *p*, bien que le germanium projeté soit du type *n*. Un résultat analogue a été constaté par A. L. Pundsack ([6]).

Les résultats des mesures sont représentés sur les figures 2 et 3. La résistivité et la constante de Hall varient approximativement comme celle

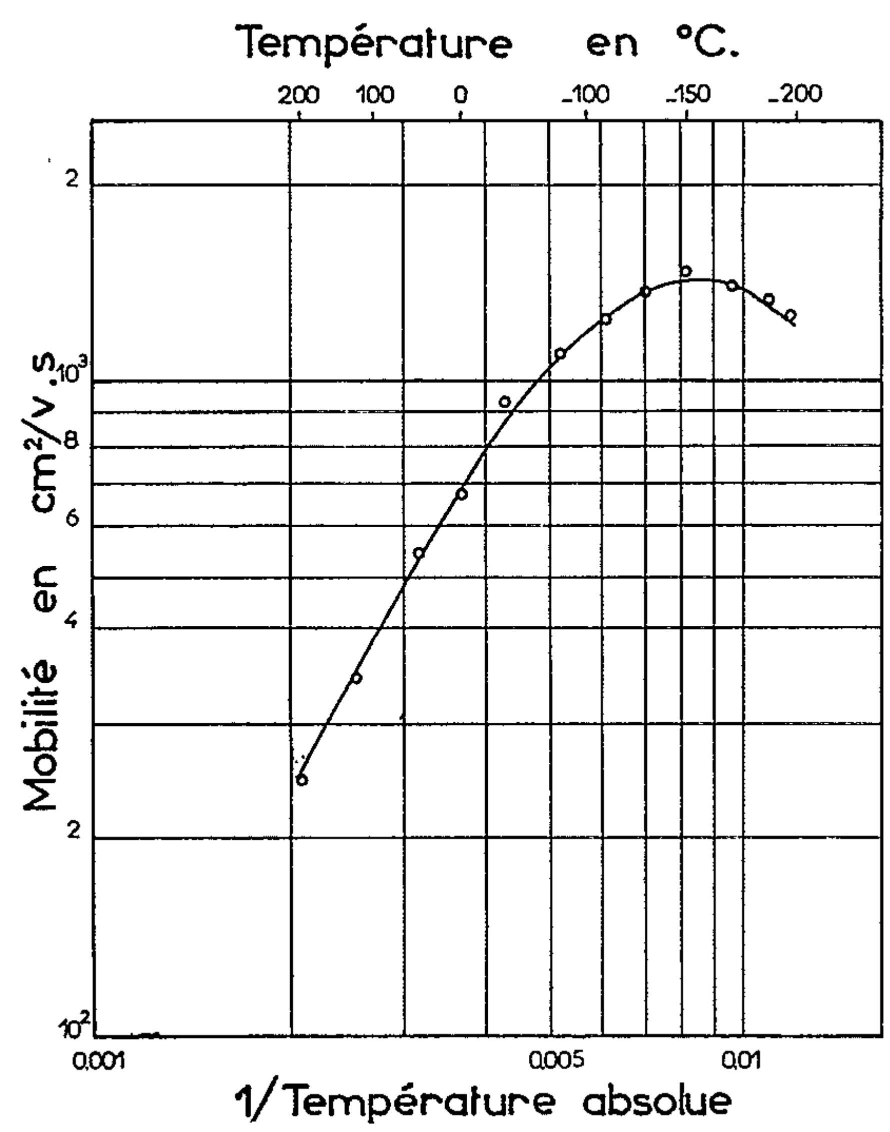



Fig. 3.

du germanium massif, mais il n'a pas été possible d'obtenir des températures suffisamment élevées pour atteindre le domaine intrinsèque.

A la température ordinaire, on trouve respectivement pour le nombre de trous par centimètre cube, la constante de Hall et la mobilité :

$$p = 1,5.10^{17};\qquad R_H = 45\ \text{cm}^3/\text{Cb};\qquad \mu = 600\ \text{cm}^2/\text{V. s.}$$

La mobilité et la constante de Hall sont nettement plus importantes que celles mesurées dans les travaux les plus récents ([6]).

L'étude de la variation de la mobilité en fonction de la température montre un maximum de la courbe pour — 150°C. Par ailleurs, on constate que vers les hautes températures la mobilité varie approximativement en $T^{-3/2}$ comme dans le cas du germanium massif monocristallin.

L'interprétation théorique de l'ensemble de ces résultats fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) J. MARUCCHI et N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 435.
(2) B. W. SLOOPE et C. O. TILLER, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 3458.
(3) H. CHRISTENSEN, *Bell Laboratory Record*, avril 1958, p. 127.
(4) O. LINDBERG, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 40, 1952, p. 1414.
(5) J. ISENBERG, B. R. RUSELL et R. F. GREEN, *Rev. Sci. Instrum.*, 19, 1943, p. 685.
(6) A. L. PUNDSACK, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 2306.

*(Institut d'Études nucléaires d'Alger.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Pile à combustible utilisant l'oxyde de carbone.* Note (*) de MM. **Maurice Rolin** et **Gérard Lehmann**, transmise par M. Marcel Prettre.

Le combustible proprement dit est l'étain, qui est régénéré par réduction par CO de l'oxyde stannique formé.

L'oxyde de carbone est généralement considéré comme difficile à utiliser dans une pile à combustible ([1]). De toute façon il est nécessaire d'opérer à température élevée, en milieu de sels fondus. L'inconvénient généralement rencontré dans ces conditions est la corrosion des masses support d'électrodes solides (telles que l'argent dans une pile à carbonates fondus).

En principe, les réactions aux électrodes doivent être :

1° à la cathode (comburant) :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow O^{=};$$

2° à l'anode (combustible) :

$$CO + O^{=} \rightarrow CO_2 + 2e.$$

C'est cette seconde réaction qui est difficile à produire. Le problème est ici résolu de la manière suivante (*fig.* 1).

*a.* Comme le mécanisme de la pile fait apparaître l'utilité d'un électrolyte riche en ions $O^{=}$, il est composé d'une solution d'oxyde tel que $Al_2O_3$ ou CaO dans $AlF_6Na_3$ fondu. On sait ([2]) que ces oxydes sont ionisés en ions simples $O^{=}$.

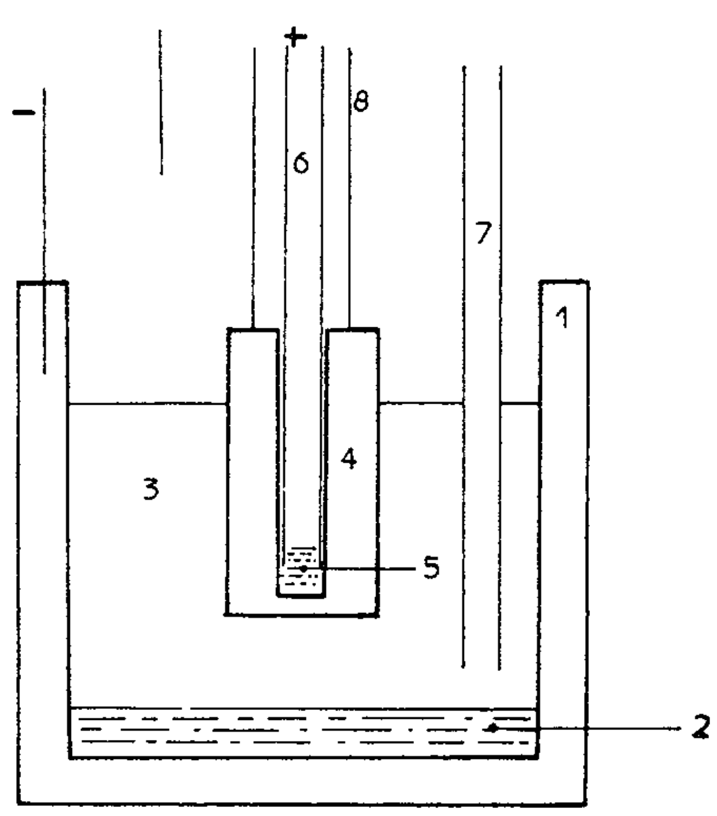



Fig. 1.

1. Creuset de graphite; 2. Étain liquide; 3. Électrolyte; 4. Creuset d'oxyde d'étain; 5. Argent liquide; 6. Tube en acier inoxydable pour l'introduction d'oxygène; 7. Tube en acier inoxydable pour l'introduction de CO; 8. Tube de mullite protecteur.

*b*. L'anode est une couche d'étain fondu reposant au fond du creuset. Ce creuset, auquel est fixé un des conducteurs électriques, est en graphite.

*c*. La cathode est une couche d'argent fondu contenu dans un petit creuset de $SnO_2$ fritté, produit insoluble dans $AlF_6Na_3$ fondu [(3), (4)] et dont la résistance au choc thermique est particulièrement élevée. Ce creuset est suspendu dans l'électrolyte. La porosité de son fond a été réglée de telle

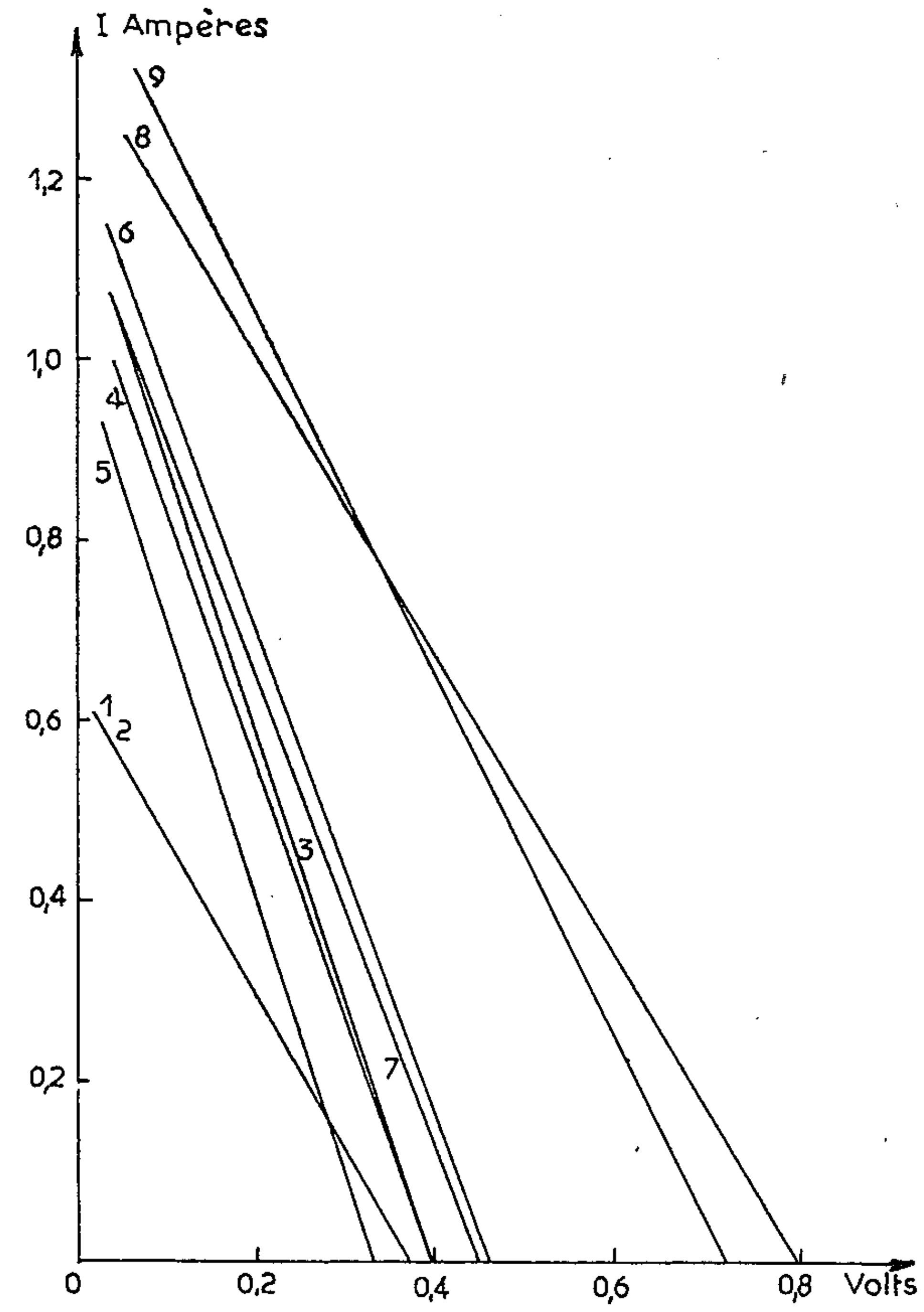



Fig. 2. — Courbes d'intensité en fonction de la f. é. m. aux bornes de la pile.
1. Absence de Ag, Sn, $O_2$ et CO; 2. Absence de Sn, CO, Ag; présence de $O_2$; 3. Absence de Ag, $O_2$, CO; présence de Sn; 4. Absence de CO, Ag; présence de Sn et $O_2$; 5. Absence de $O_2$, Ag; présence de Sn et CO; 6. Absence de Ag; présence de Sn, CO, $O_2$; 7. Absence de $O_2$ et CO; présence de Sn et Ag; 8. Absence de CO; présence de Sn, Ag, $O_2$; 9. Présence de CO, Sn, Ag, $O_2$.

façon qu'il soit perméable au bain, sans l'être à l'argent, et que le bain puisse arriver au contact de ce métal. L'oxygène est envoyé au sein du métal sous une pression de 1 kg/cm² à l'aide d'un tube d'acier inoxydable servant en même temps de conducteur électrique.

La pile fonctionne à 980°C.

La réaction globale est

$$Sn + O_2 \rightarrow SnO_2.$$

L'oxyde se forme à l'état divisé et remonte à la surface du bain malgré sa forte densité. L'étain est régénéré à chaque instant sous l'action de CO

introduit dans le bain sous la pression atmosphérique à l'aide d'un tube d'acier inoxydable, selon la réaction :

$$SnO_2 + 2CO \rightarrow Sn + 2CO_2.$$

La surface utile de l'électrode de $SnO_2$ a été jusqu'ici de 3,8 cm² et les performances de la pile fonctionnant dans des conditions variées (introduction ou non de chacun des gaz, absence ou présence d'étain au fond du creuset) sont données par la figure 2. La résistance de la pile est de 0,03 Ω. La f. é. m. en circuit ouvert de la pile alimentée en oxygène et oxyde de carbone est de 0,8 V, tandis que la valeur théorique correspondant à la réaction

$$Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$$

est de 0,81 V à 1300°K. En court-circuit, les densités de courant obtenues sont voisines de 350 mA par centimètre carré de cathode.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) P. DEGOBERT, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, XVI, juin 1961, p. 747.

(2) M. ROLIN et M. BERNARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 423 et 429.

(3) J.-J. GALLAY, *Thèse*, Lyon, n° 261, 1960.

(4) A. DUCOURET, *Thèse*, Lyon, n° 314, 1963.

(*Institut National des Sciences appliquées, Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la méthode radiocristallographique de dosage de l'austénite résiduelle dans les aciers au carbone trempés.* Note (*) de MM. **Raymond Courrier** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise au point d'une méthode d'étalonnage direct qui consiste à remplacer l'austénite d'abord par du nickel, puis par des alliages fer-nickel, de structure austénitique stable, de plus en plus riches en fer. Extrapolation au cas du fer $\gamma$ pur. Le calcul montre que les effets d'extinction primaire et secondaire ne deviennent négligeables que lorsque les dimensions des particules sont de l'ordre du micron.

De nombreux auteurs ont proposé de doser l'austénite résiduelle dans les aciers au carbone par la méthode radiocristallographique [(1) à (7)]. La plupart d'entre eux ont déterminé par le calcul la courbe d'étalonnage qui relie la teneur en austénite au rapport d'intensités d'une ou plusieurs raies de Debye-Scherrer de l'austénite à une ou plusieurs raies de martensite (ou de ferrite). Cependant, Gardner, Cohen et Antia (2) (1943) avaient utilisé la méthode micrographique pour tracer cette courbe d'étalonnage. Nous nous sommes proposés d'effectuer un étalonnage direct en utilisant, d'une part, le fait que le nickel et le fer ont des facteurs de structure atomique voisins, d'autre part, leur propriété de donner des alliages de structure austénitique homogène et stable depuis le nickel pur jusqu'à la teneur de 35 % en nickel.

Nous avons choisi, pour les mesures d'intensité, les raies de Debye-Scherrer $(200)_\gamma$ pour le nickel ou l'austénite et $(200)_\alpha$ pour la ferrite ou la martensite. Nous appelons R le rapport d'intensités $R = I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha)$ et $\rho$ le rapport pondéral $\rho = [\gamma]/([\gamma] + [\alpha])$. La figure 1 représente les courbes de variations $R = f(\rho)$ pour des mélanges de fer $\alpha$ d'une part, de nickel ou d'alliages austénitiques à 50 et 35 % de nickel de l'autre. Le fer $\alpha$ utilisé est du fer ex-carbonyle en poudre dont la granulométrie, déterminée au microscope, est définie par $2\,\mu < D < 6\,\mu$. Le nickel est du nickel ex-carbonyle aggloméré que nous avons mis en poudre puis tamisé. Sa granulométrie est telle que $10\,\mu < D < 40\,\mu$. Les alliages fer-nickel ont été préparés par fusion et coulée sous vide au four à induction puis mis en poudre et tamisés. Leur granulométrie est très voisine de celle du nickel. Les mesures d'intensité des raies de Debye-Scherrer ont été effectuées à l'aide d'un goniomètre de Berthold à compteur semi-proportionnel associé à un monochromateur à lame de quartz courbe en rayonnement $K_\alpha$, du cobalt. Les intensités ont été évaluées soit par mesure d'aires sur l'enregistrement de la courbe d'intensité soit, de préférence, à l'aide d'un numérateur d'impulsions.

La préparation est une plaquette de 3 mm d'épaisseur obtenue en collant la poudre à l'aide de graisse à vide sur une plaque de verre. On s'assure, au début de chaque expérience, que l'épaisseur de substance est suffisante

pour que le rayonnement X soit totalement absorbé. La surface utile de l'échantillon est d'environ $20 \times 12$ mm².

La figure 2 montre que l'extrapolation des rapports d'intensité depuis le nickel pur jusqu'au fer $\gamma$ est parfaitement licite. Nous avons tracé en traits discontinus sur la figure 1 la courbe d'étalonnage du fer $\gamma$.

On voit que toutes ces courbes d'étalonnage sont très sensiblement des cercles qui passent obligatoirement par les points de coordonnées 0,0 et 1,1. Pratiquement, il suffit de déterminer deux ou trois points pour obtenir une courbe avec une très grande sécurité. Cependant il faut faire de nombreuses expériences pour déterminer un seul point car il est indis-

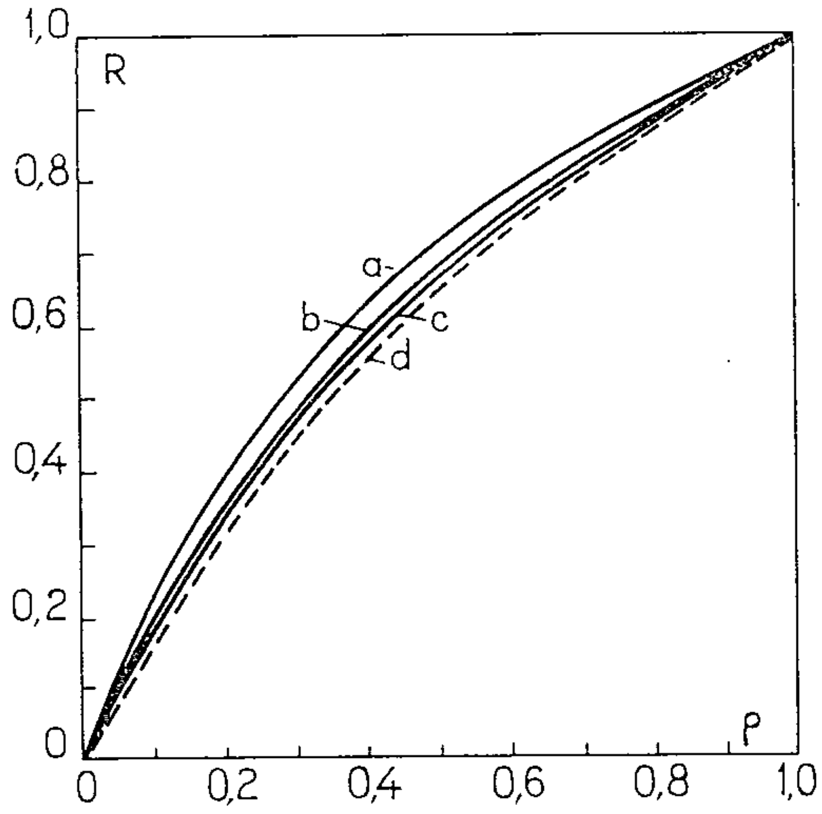



Fig. 1.

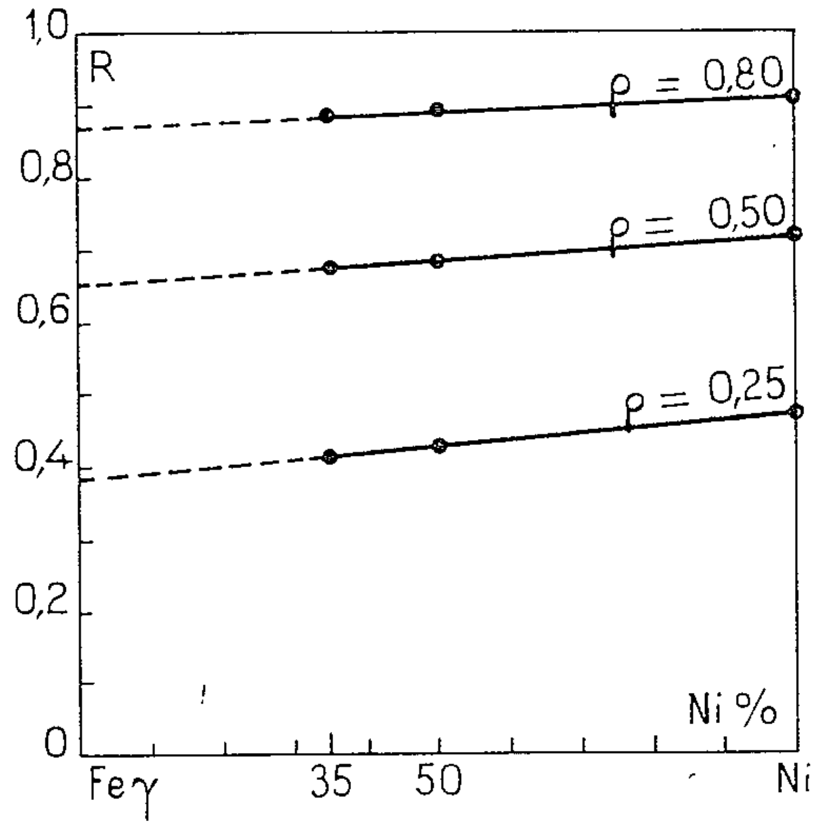



Fig. 2.

Fig. 1. — Variations du rapport d'intensités R en fonction du rapport pondéral $\rho$ pour des mélanges de poudre de fer $\alpha$ ($2\ \mu < D < 6\ \mu$) avec : *a*, du nickel ($10\ \mu < D < 40\ \mu$); *b* et *c*, alliages fer-nickel de structure austénitique à 50 et 35 % ($10\ \mu < D < 40\ \mu$); *d*, du fer $\gamma$ (extrapolation de la figure 2).

Fig. 2. — Extrapolation au fer $\gamma$ pur pour les rapports pondéraux $\rho$ = 0,25, 0,50 et 0,80.

pensable de s'assurer, à l'aide de mesures d'intensités, que le mélange est parfaitement homogène.

La figure 3 montre que les déterminations expérimentales (points ronds noirs ●) sont en parfait accord avec les résultats du calcul (ligne continue ——) lorsque les particules diffractantes ont des dimensions inférieures à quelques microns. Par contre, lorsque l'une des phases à doser est formée de particules trop grosses, la valeur expérimentale de l'intensité des raies de cette phase est trop faible. C'est ainsi que pour un mélange de 25 % de nickel formé de particules de dimensions D ($10\ \mu < D < 40\ \mu$) et de 75 % de fer $\alpha$ de particules $2\ \mu < D < 6\ \mu$ on obtient un rapport d'intensités mesuré de 0,468 au lieu de 0,525 : on trouverait, en utilisant la courbe d'étalonnage calculée, 20 % de nickel au lieu de 25 %. Cette erreur considérable est due aux phénomènes d'extinction primaire et secondaire.

La figure 4 représente les courbes d'étalonnage qu'il faudrait utiliser dans le dosage de l'austénite : *a*. dans l'hypothèse où les cristallites diffractant d'austénite et de martensite ont des dimensions n'excédant pas quelques microns; *b*. dans celle où les cristallites de martensite satisfont à cette condition de taille alors que ceux d'austénite ont des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de microns.

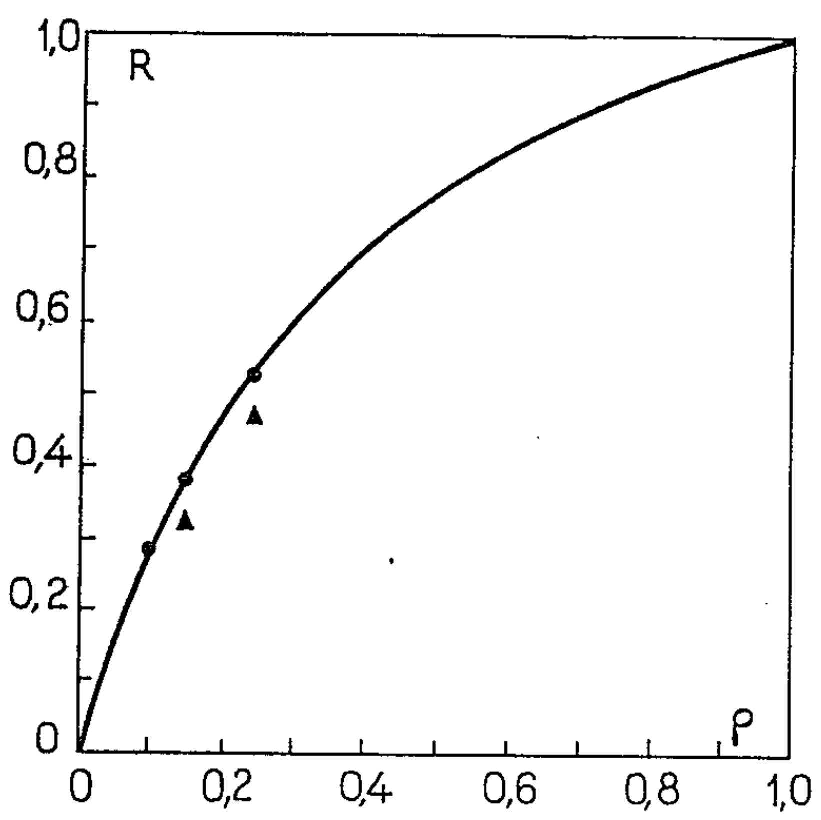



Fig. 3.

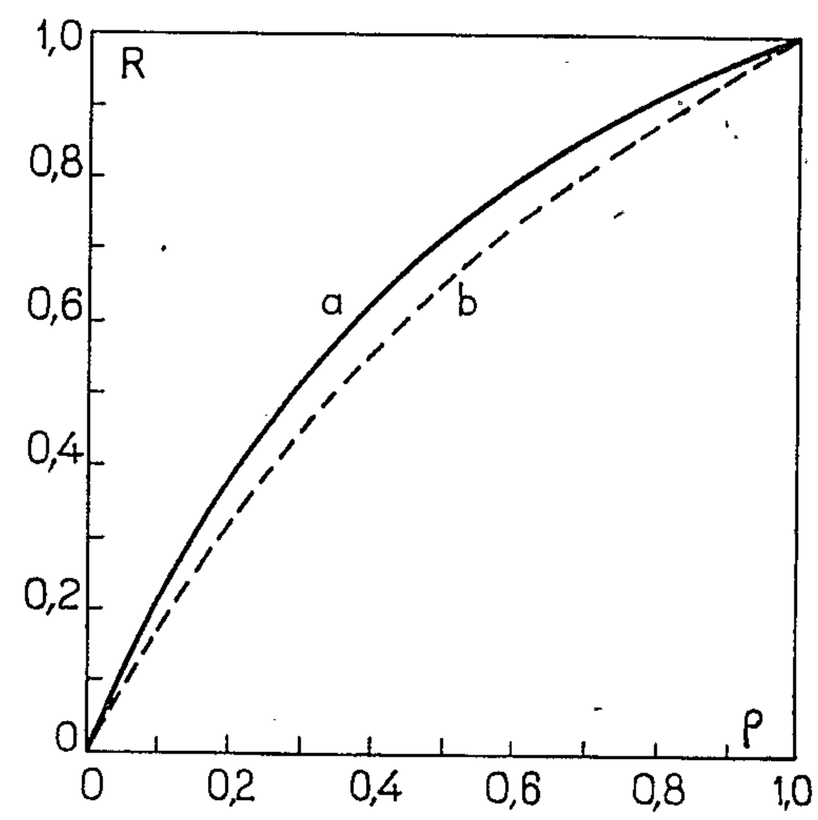



Fig. 4.

Fig. 3. — Comparaison des résultats du calcul (courbe ——) et des résultats expérimentaux dans le cas de mélanges de particules de fer ($2\ \mu < D < 6\ \mu$) et de particules de nickel de deux granulométries différentes : ▲ $10\ \mu < D < 40\ \mu$; ● $D < 1\ \mu$.

Fig. 4. — Comparaison, dans le cas du fer $\gamma$, des valeurs calculées (courbe ——) et des valeurs expérimentales obtenues par extrapolation à partir de mesures sur poudres de nickel et d'alliages fer-nickel ($10\ \mu < D < 40\ \mu$).

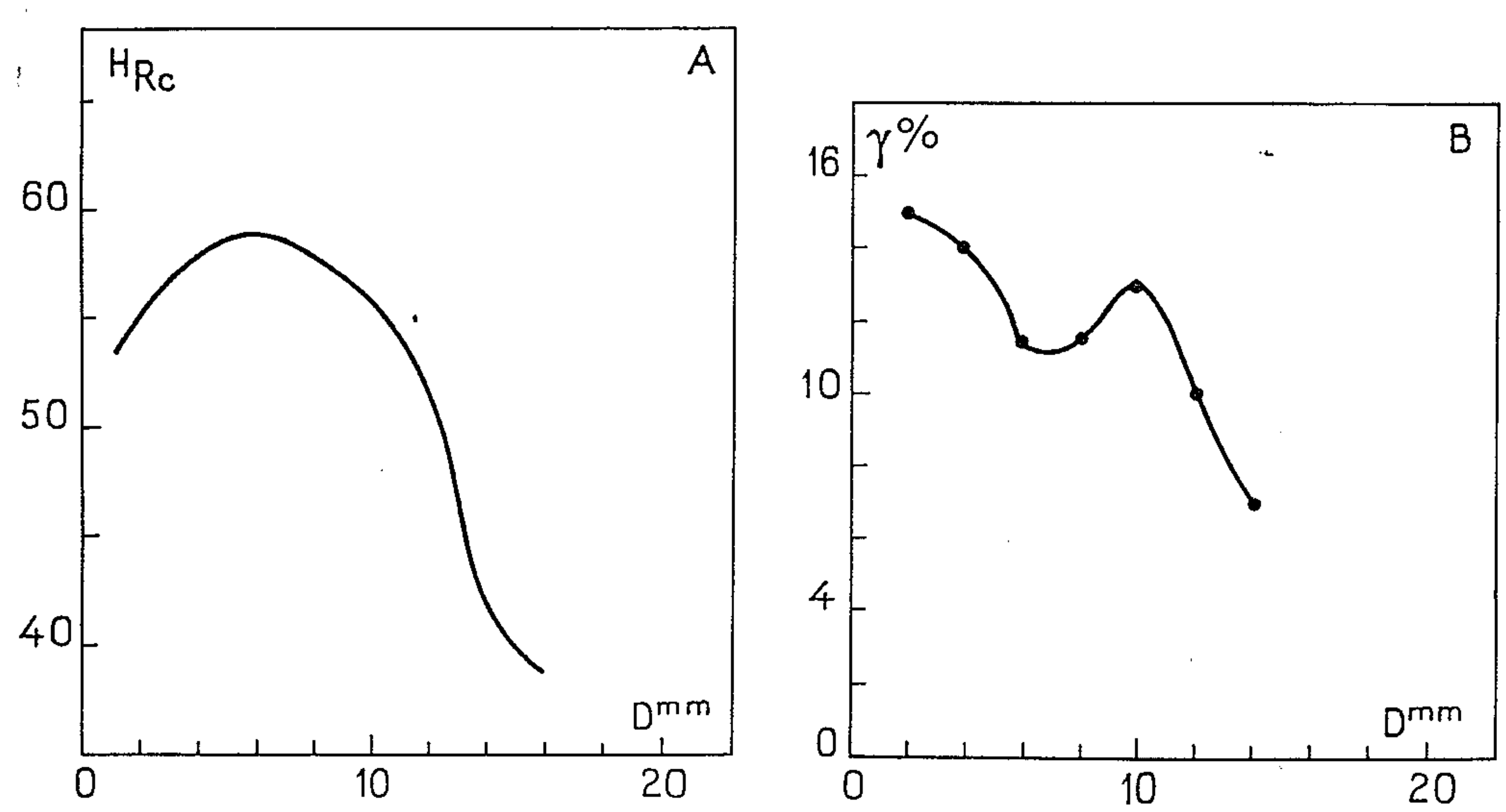



Fig. 5. — Étude d'aciers ayant subi une trempe superficielle : comparaison des variations, en fonction de la profondeur, de la dureté Rockwell C et de la teneur en austénite résiduelle déterminée en valeur relative.

On voit que les résultats du dosage de l'austénite résiduelle n'ont un sens, en valeur absolue, que si les cristallites diffractants ont des dimensions de l'ordre du micron. Cependant, dans des produits ayant des microstructures voisines, ces résultats peuvent présenter une signification en valeur relative et permettre un classement. C'est ainsi que, dans le cas de la trempe superficielle de l'acier, la teneur en austénite résiduelle, déterminée en valeur relative seulement, subit des variations liées aux variations de la dureté (*fig.* 5).

(*) Séance du 9 mars 1964.

(1) K. TAMARU et S. SAKITO, *Sc. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, 20, n° 1, 1931, p. 377-394.
(2) F. S. GARDNER, M. COHEN et D. P. ANTIA, *Trans. A. I. M. E.*, 154, 1943, p. 306-317.
(3) B. L. AVERBACH et M. COHEN, *Trans. A. I. M. E. metals technology*, 1948, p. 401-415.
(4) B. L. AVERBACH, L. S. CASTLEMAN et M. COHEN, *Trans. A. S. M.*, 42, 1950, p. 112-120.
(5) B. L. AVERBACH, *Trans. A. I. M. E.*, 1953, p. 87-88.
(6) E. G. FUCHS, *Acta tech. Acad. Sc. Hungar*, 32, n° 314, 1961, p. 389-414.
(7) E. G. FUCHS, *Acta tech. Acad. Sc. Hungar*, 33, nos 1-2, 1961, p. 165-177.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique,*
*Faculté des Sciences* et *E.N.S.M.I.M.*, *Nancy*.)

## *ERRATUM.*

(*Comptes rendus* du 2 mars 1964.)

Note présentée le 10 février 1964, de MM. *Henri Coriou*, *Lucien Grall*, *Claude Mahieu* et Mme *Danièle Gay*, Influence de divers facteurs sur la corrosion d'austénites « chrome-nickel-fer » en milieu nitrique et en présence de chrome hexavalent :

Page 2568, 1re ligne, *au lieu de* à l'ébullition (108°C), *lire* jusqu'à l'ébullition (108°C).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation stérique de l'époxydation en série stérolique.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Correspondant de l'Académie, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Jean-Claude Guilleux**.

Nous avons mis en évidence en série octalinique [(1), (2), (3)] le rôle orienteur d'un groupement hydroxyle sur la stéréochimie de l'époxydation de doubles liaisons non allyliques. Ce même effet a pu encore être observé dans l'époxydation de la double liaison 5-6 de l'épicholestérol (3 $\alpha$-hydroxy-$\Delta_5$-cholestène) (I) et du cétal cyclique de l'épi-androsténolone (17.17-éthylène-dioxy 3 $\alpha$-hydroxy-$\Delta_5$-androstène)-(III) (4).

L'épicholestérol (I) est préparé suivant les techniques de la littérature [(4), (5), (6)], 1,1 mmole d'acide monoperphtalique en solution éthérée est ajoutée à raison d'une goutte toutes les 3 mn à 1 mmole d'épicholestérol; l'époxydation est achevée en 24 h. Après traitement habituel, on isole le produit d'époxydation dont le spectre infrarouge montre un pic très important à 3 565 cm$^{-1}$ (OH associé intra) et un faible épaulement à 3 615 cm$^{-1}$ (OH libre). La chromatographie sur plaque de silice (éluant, benzène-acétate d'éthyle 80/20) permet de distinguer une seule tache, mais par cristallisation dans l'éther de pétrole on retire 5 % d'un époxyde alcool F 160-162° dont le spectre infrarouge montre un pic aigu à 3 620 cm$^{-1}$ (OH libre). Le reste du produit F 124° présente une bande unique à 3 570 cm$^{-1}$ (OH lié intra). Il correspond à la structure (II), $\alpha_D^{20}$ — 51°,5 (C %, 2,31 dioxanne). $C_{27}H_{46}O_2$, calculé %, O 7,95; trouvé %, O 7,90.

Il est réduit par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne en diol diaxial correspondant F 200-201°, $\alpha_D^{20}$ + 13° (C %, 2,32 dioxanne). $C_{27}H_{48}O_2$, calculé %, O 7,91; trouvé %, O 7,85.

Le spectre infrarouge montre une bande de forte intensité à 3 515 cm$^{-1}$ (OH lié intra) et une bande à 3 613 cm$^{-1}$ (OH libre).

Les faits observés peuvent trouver leur explication dans l'établissement d'un complexe de transition où la fonction alcool, le peracide et la double liaison à oxyder sont situés du même côté et conduisent finalement à un époxyde *cis* par rapport à l'hydroxyle. Henbest (6) a établi un intermédiaire de cet ordre pour l'époxydation des alcools allyliques, et observé des accélérations considérables des vitesses d'époxydation pour les alcools

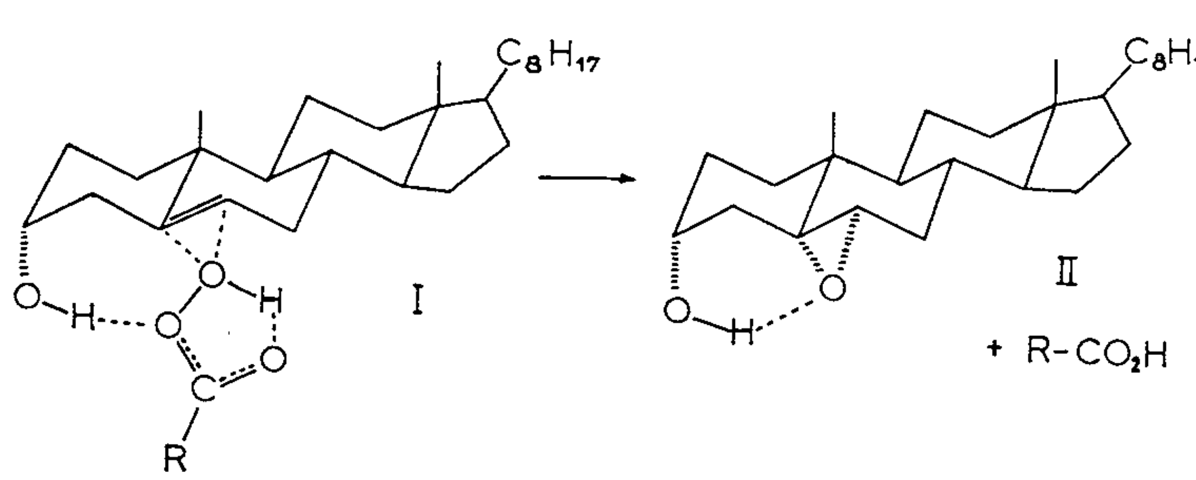



Fig. 1.

libres comparés à leurs esters. Nous-mêmes [(1), (2), (3)] avons trouvé, dans les cas étudiés, que l'alcool libre s'époxydait deux fois plus rapidement que l'acétate.

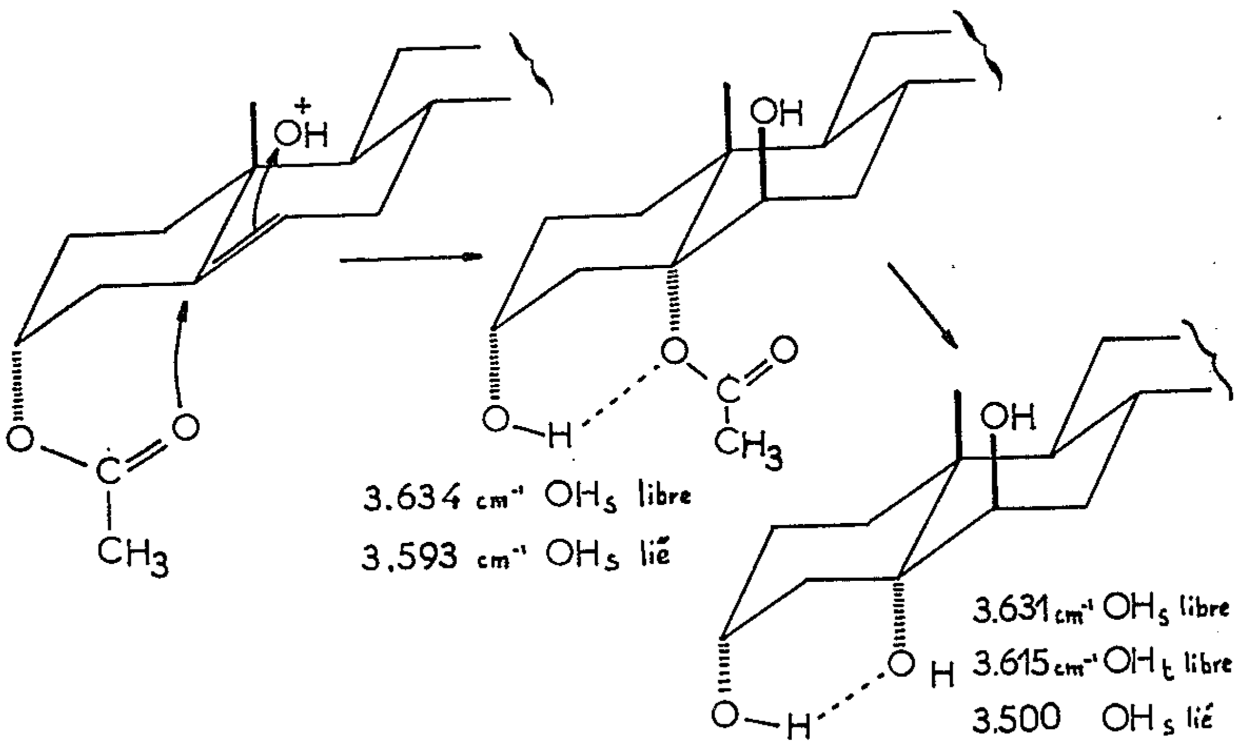



Fig. 2.

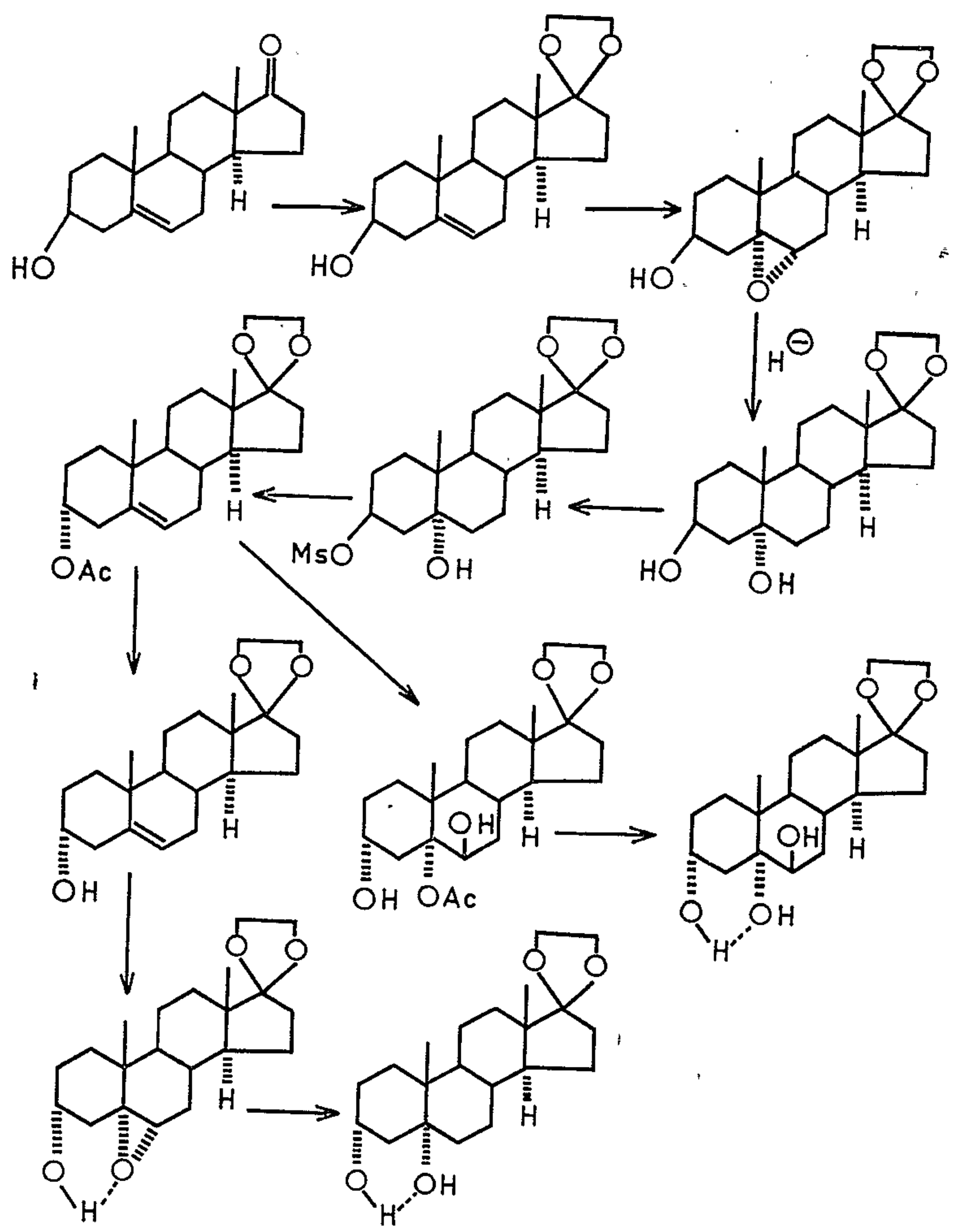



Fig. 3.

L'acétate d'épicholestérol s'époxyde pour donner naissance à un acétate-diol F 65°, $\alpha_D^{20}$ — 15° (C %, 2,46 dioxanne) suivant une stéréochimie inverse de celle observée pour l'épicholestérol lui-même. Le produit d'époxydation est réduit par $LiAlH_4$ en triol, F 205-206°, $\alpha_D^{20}$ — 4° (C%, 3,5, dioxanne) dont le spectre infrarouge présente une bande intense à 3 500 $cm^{-1}$ (OH lié intra) une bande à 3 615 $cm^{-1}$ et un épaulement à 3 630 $cm^{-1}$.

Des résultats identiques ont été obtenus à partir de l'androsténolone. Pour ce dernier composé, la fonction cétonique en 17 a été bloquée par l'éthylène glycol pour donner le cétal F 170°. L'acide monoperphtalique époxyde la double liaison 5-6 et une cristallisation fractionnée du mélange d'époxydes permet de séparer l'époxyde α qui se forme d'une façon prédominante. F 169°, $\alpha_D^{20}$ — 88° (C %, 3,5 dioxanne) $C_{21}H_{32}O_4$, calculé %, O 18,37; trouvé %, O 18,45. L'époxyde α est réduit par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne en diol-3 β, 5 α F 228°, $\alpha_D^{20}$ — 26° (C %, 2,84 dioxanne). $C_{21}H_{34}O_4$, calculé %, C 71,96; trouvé %, C 71,70; H 9,69.

Le diol-3β, 5α est mésylé sélectivement en 3β par le chlorure de mésyle dans la pyridine. Ce dérivé, F 153° (déc.), $\alpha_D^{20}$ + 58° (C %, 0,83 dioxanne) est traité par le chlorure d'acétyle dans la pyridine pour donner l'acétate épimère de l'androsténolone cétalisée $\alpha_D^{20}$ — 53° (C %, 0,77 dioxanne). La réduction de cet acétate par $LiAlH_4$ dans l'éther donne l'épiandrosténolone cétalisée, F 136-137°, $\alpha_D^{20}$ — 78° (C %, 1,33 dioxanne). L'époxydation de l'éthylène dioxy-17.17 hydroxy-3α$\Delta_5$-androstène au moyen de l'acide perphtalique, donne naissance à un époxyde dont le spectre infrarouge montre qu'il est entièrement lié 3 570 $cm^{-1}$ (OH secondaire lié) et par conséquent situé sur la face α, F 236°; $\alpha_D^{20}$ — 100° (C %, 1,08 dioxanne).

La réduction par $LiAlH_4$ conduit au diol correspondant 3α, 5α F 170°. Son spectre infrarouge montre à 3 613 $cm^{-1}$ la bande OH tertiaire libre et à 3 515 $cm^{-1}$ la bande OH secondaire liée.

L'activité androgène de ces derniers produits, est actuellement étudiée. On a en effet souligné l'activité accrue des hormones androgènes possédant des hydroxyles α axiaux [7]. L'androstane-3α, 17β-diol est un androgène puissant alors que l'androstane-3β, 17β-diol présente une faible activité.

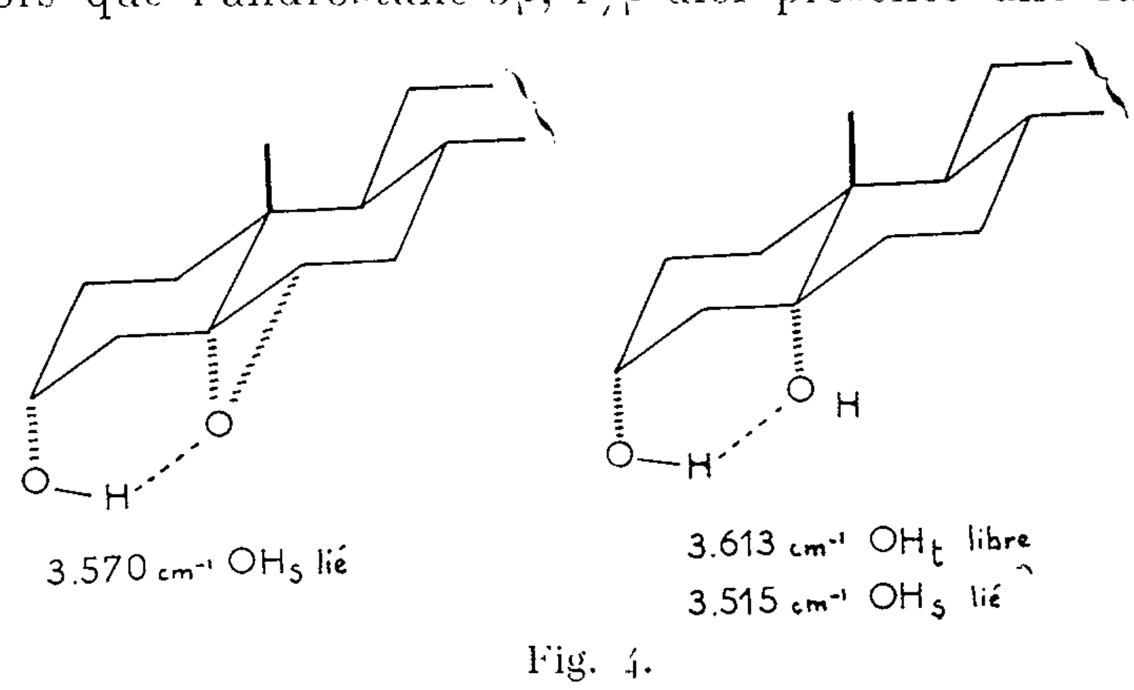



Fig. 4.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) MOUSSERON-CANET et PHILIPPE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1708; MOUSSERON, MOUSSERON-CANET et PHILIPPE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3705.

(2) PHILIPPE, *Thèse Doct.*, *Ing.* Montpellier, 1962.

(3) MOUSSERON-CANET, MOUSSERON, PHILIPPE et GUILLEUX, *Congrès I.U.P.A.C.*, Londres, 1963.

(4) FIESER et RAJAGOPALAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3938.

(5) PLATTNER, FURST, KOLLER et LANG, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1455.

(6) HENBEST et WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1958.

(7) DORFMAN et SHIPLEY, *Androgens*, Wiley, New-York, 1956, p. 118.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude polarographique de l'ω-nitroacétophénone et de quelques-uns de ses dérivés.* Note (*) de MM. **Stéphane Deswarte** et **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

A. Nitrocétones. — 1. *ω-nitroacétophénone.* — Entre pH 0 et 2, nous observons une vague (dont les $E_{1/2}$ sont donnés en fonction du pH, *fig.* 1, courbe *a*) de 4 F qui correspond à la réduction du groupement nitré de la nitroacétophénone en hydroxylamine. De pH 2 à 5, il apparaît une vague (*fig.* 1, courbe *b*) plus réductible dont la hauteur croît avec le pH (la somme des hauteurs reste égale à 4 F). Au-delà de pH 5, on a la vague (*fig.* 1, courbe *b*) seule, sa hauteur est constante et égale à 4 F. Ceci nous permet de conclure à l'absence d'ion nitronate (non réductible); d'ailleurs des électrolyses à potentiel contrôlé à différents pH (exemple : pH 12, $c = 10^{-2}$ M, $t = 20^{\circ}$C, E = —1,40 V) donnent toujours 4 F. La vague (*b*) est celle de l'énolate

$$\underset{\displaystyle O^-}{C_6H_5-\overset{|}{C}}=CH(NO_2)$$

(plus réductible que la nitroacétophénone puisqu'il a une structure de nitrooléfine). Ce résultat est d'ailleurs confirmé par notre étude en spectroscopie infrarouge dont les résultats sont voisins de ceux de Campbell (1) mais en désaccord avec ceux de Feuer (2).

Par spectrophotométrie ultraviolette et par titrage, dans les mêmes conditions (3), nous avons mesuré le pK de l'équilibre cétoénolate : 5,1 ($\varepsilon^{250\,m\mu}_{\text{cétone}} = 13\,500$, $\varepsilon^{350\,m\mu}_{\text{énolate}} = 22\,500$). La figure 1 présente une cassure à ce pH. Le pK, mesuré par polarographie (égalité de hauteur des deux vagues) est inférieur d'environ une unité de pH. Ceci s'explique par le caractère cinétique de la vague de l'énolate dû à la très grande vitesse d'énolisation.

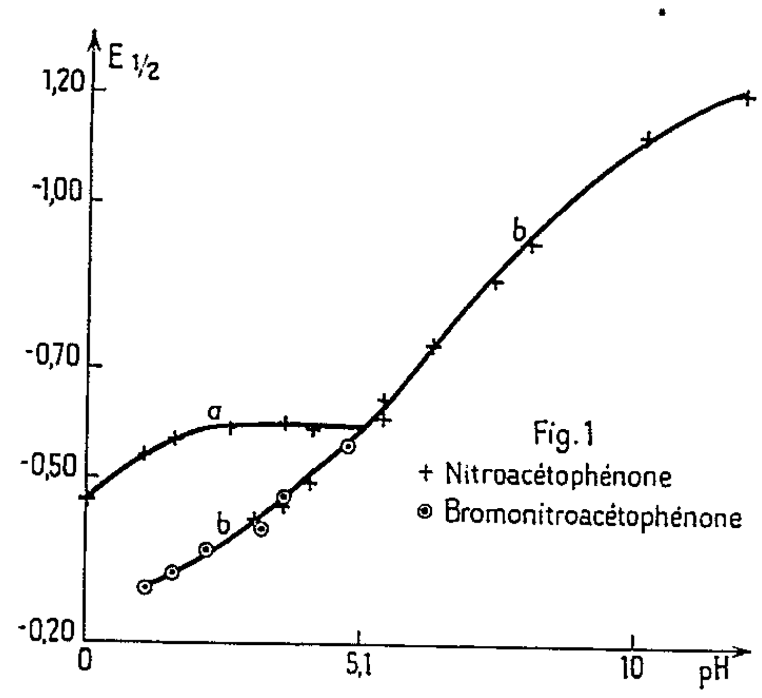
2. *β-nitropropiophénone.* — Son comportement est légèrement différent. On observe une vague de 4 F ($E_{1/2}$ variant de —0,60 V à pH 1,5 à —0,95 V, pH 9,3) due au groupement nitré de la forme cétone. Il n'y a pas formation d'énolate jusqu'à pH 8 où nous pouvons faire les mesures, car au-dessus de ce pH la cétone s'hydrolyse rapidement (4). Contrairement à la nitroacétophénone nous avons mis en évidence la formation de nitronate.

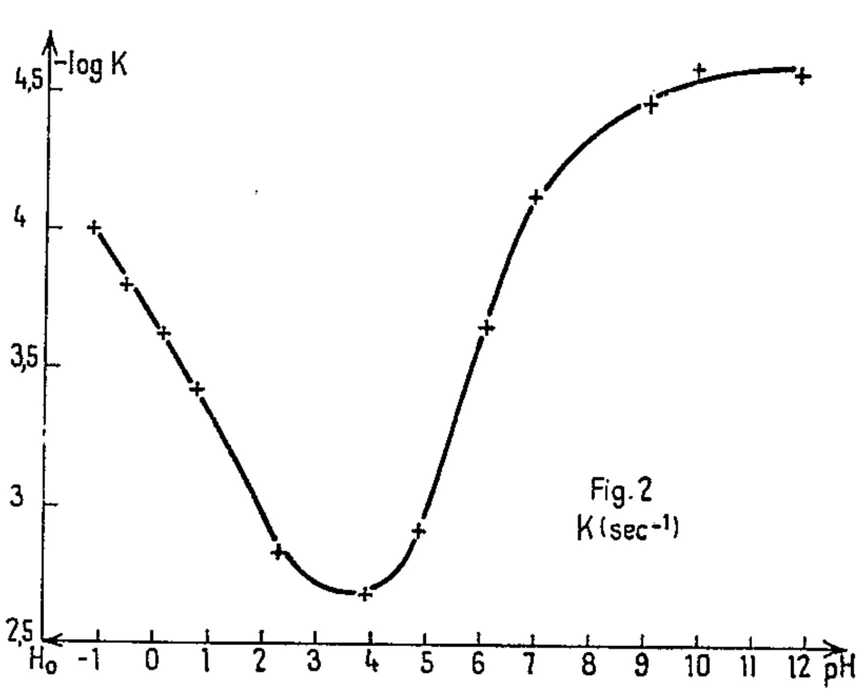
B. Dérivés gem-halogénonitrés. — 1. *1-bromo 1-nitro 2-butanol.* — Nous avons voulu voir si l'effet d'un groupement en α affecterait notablement le comportement des dérivés gem-halogénonitrés simples [(5), (6)]. On retrouve des phénomènes identiques : l'électrolyse à potentiel contrôlé (pH 6,1, $c = 10^{-2}$ M, $t = 5^{\circ}$C, E = — 0,20 V) donne 90 % de 1-nitro 2-butanol tandis qu'à pH 2,3, elle engendre le 1-nitro 1-butène et le 1-nitro

2-butanol dans des proportions voisines de celles obtenues par acidification de l'acide nitronique du 1-nitro 2-butanol (7).

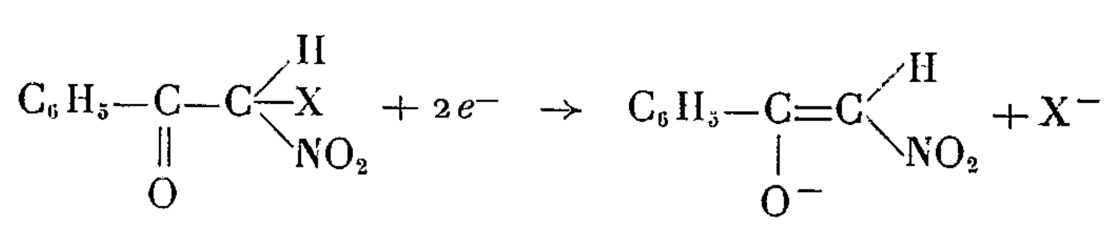
2. ω, *ω'-halogénonitroacétophénone.* — Par spectrophotométrie ultraviolette, nous avons mesuré (3) le pK du dérivé bromé : 4,4 ($\varepsilon_{\text{énolate}}^{365\,\text{m}\mu} = 7\,500$) et celui du dérivé chloré : 4,2 ($\varepsilon_{\text{énolate}}^{360\,\text{m}\mu} = 8\,300$).

*a. Polarographie.* — La bromonitroacétophénone, sous forme cétonique, donne deux vagues, la première de 2 F ($E_{1/2} = +\,0{,}02$ V, indépendant du pH), la seconde de 4 F a un potentiel de demi-vague analogue à celui de l'énolate de la nitroacétophénone (*fig.* 1, courbe *b*). L'électrolyse à

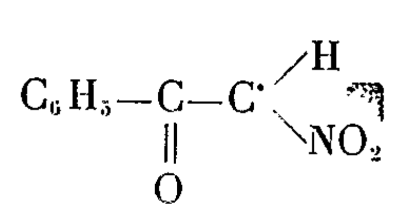


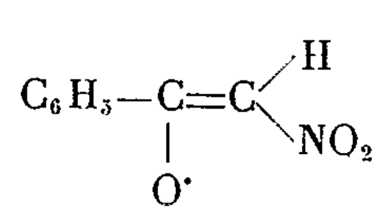

potentiel contrôlé au niveau du premier palier (pH 1,5, $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M, $t = 5^{o}$C, E = — 0,20 V) forme quantitativement l'ion halogène et la nitroacétophénone, ce qui correspond au schéma de réduction :



Nous suggérons le mécanisme de réduction suivant, par analogie avec celui des dérivés nitroalogénés simples : fixation du premier électron sur le carbone (rendu très positif) porteur du groupement nitré et de l'halogène avec départ de l'ion de celui-ci et formation d'un radical libre



dont la forme mésomère



fixe le deuxième électron sur l'oxygène.

Dans la zone de l'énolate, on observe deux vagues : la première de 2 F ($E_{1/2}$ = — 0,78 V, invariant avec le pH), la suivante de 4 F dont le potentiel de demi-vague est identique à celui de l'énolate de la nitroacétophénone. L'électrolyse à potentiel contrôlé au niveau du premier palier (pH 11, $c = 5.10^{-3}$ M, $t = 5^{\circ}$C, E = — 1,10 V) engendre quantitativement l'ion brome et l'énolate de la nitroacétophénone. On peut donc admettre qu'on a ici un mécanisme de réduction analogue à celui des dérivés halogénés en général. Le comportement de l'énolate des ω, ω'-halogénonitroacétophénones est intéressant puisque c'est un dérivé du type gem-halogénonitrooléfine qui n'avait pas encore été étudié par polarographie.

Le dérivé chloré a un comportement très voisin.

*b. Hydrolyse.* — A tout pH, nous observons la coupure en acide benzoïque et halogénonitrométhane. La réaction est du premier ordre (la figure 2 montre la variation de colog K en fonction du pH pour la bromonitroacétophénone). L'allure de la courbe au-dessus de pH 3 nous permet de suggérer que la vitesse est de la forme

$$v = k_1\,(\text{cétone}) + k_2\,(\text{énolate}).$$

A partir de pH 7, $k_2$ a une influence notable et au-dessus de pH 10, elle est seule à intervenir, la concentration en halogénonitroacétophénone étant trop faible. La présence de deux groupements électronégatifs sur le même carbone permet de penser que la liaison carbone-carbone est affaiblie par formation de charges partielles positives sur les deux carbones, ce qui favoriserait la coupure hydrolytique. En milieu très acide, on constate que colog K augmente si le pH diminue, or le spectre ultraviolet reste inchangé : on garde donc la structure cétone.

C. Nitroacétophénone-oxime. — *a. Acidité.* — Par spectrophotométrie ultraviolette [3], on met en évidence deux acidités. L'une, $pK_1$=6,6, est due à l'ionisation de $\rangle$C=NOH en $\rangle$C=NO⁻, la suivante, $pK_2$ = 10,6, à la formation de l'ion nitronate. En effet, le spectre ultraviolet de l'acétophénone-oxime présente un maximum à 250 mμ (ε = 10 500), l'ion $\rangle$C=NO⁻ fait apparaître un nouveau maximum à 300 mμ (ε = 10 000), celui à 250 mμ étant inchangé (il est dû, par conséquent, au groupement nitré). En milieu alcalin, ce dernier disparaît tandis qu'apparaît un maximum à 260 mμ (ε = 11 500), attribuable à l'ion nitronate, ce qui sera d'ailleurs confirmé par l'étude polarographique. On retrouve la bande attribuée à $\rangle$C=NO⁻ à 305 mμ (ε = 13 300).

*b. Polarographie.* — A des pH inférieurs au $pK_1$, on obtient deux vagues, la première de 4 F est due à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine, la seconde de 4 F également, à la réduction de l'oxime en amine (vérifié par électrolyse à potentiel contrôlé : pH 1,5, $c = 5.10^{-3}$ M,

$t = 20^oC$, E = — 0,70 V, puis —1,30 V). La seconde vague diminue légèrement de hauteur quand le pH croît, ce qui rappelle le comportement de la benzaldoxime [8].

Entre $pK_1$ et $pK_2$, il apparaît une vague dont le potentiel de demi-vague est nettement plus négatif, attribuable à la réduction du groupement nitré de l'ion

$$C_6H_5-\underset{\underset{NO^-}{\|}}{C}-CH_2(NO_2).$$

Elle est précédée de deux vagues dont les hauteurs décroissent quand le pH augmente. Il semble que la première corresponde à la concentration réelle d'oxime présente dans la solution et que la seconde soit une vague cinétique due à la réduction du nitroacétophénone-oxime provenant de la recombinaison rapide de l'ion avec un proton. La hauteur totale correspond à 5-6 F, mais des électrolyses à potentiel contrôlé (pH 8 et 9,5, $c = 5.10^{-3}$M, $t = 20^oC$, E = —1,60 V) mettent en jeu huit électrons, ce qui s'explique bien si l'on admet qu'il y a réduction du nitroacétophénone-oxime, formé par recombinaison de l'ion avec un proton.

Au-delà de $pK_2$, la vague diminue de hauteur quand le pH augmente et elle a pratiquement disparu au-dessus de pH 13,5. Le $pK_N$ mesuré par polarographie est nettement supérieur au $pK_N$ réel (mesuré par spectrophotométrie ultraviolette). On retrouve le même phénomène que pour le nitrométhane mais plus accentué encore, ce qui sous-entend une vitesse de tautomérie exceptionnellement élevée. Si l'on utilise des tampons de nature et de concentration différentes, les hauteurs des vagues obtenues, à un pH donné, sont très variables (par exemple à pH 12, en tampon phosphate on a la totalité de la vague, le même pH obtenu avec une solution sodique donne une hauteur moitié). Ceci est en accord avec les résultats de la théorie de la tautomérie en forme nitro [9]. Cette grande vitesse explique la transformation totale de l'acide nitronique en forme nitro à tout pH.

(*) Séance du 1er avril 1964.


(1) R. D. Campbell et F. J. Schultz, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1877.

(2) H. Feuer, C. Savides et C. N. R. Rao, *Spectrochimica Acta*, 19, 1963, p. 431.


(3) $t = 20^oC$, $\mu = 0,60$. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé.


(4) R. Fusco et S. Rossi, *Chem. and Ind.* (London), 1957, p. 1650.

(5) J. Armand, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2777.

(6) J. Armand et P. Souchay, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2112.

(7) P. Souchay et S. Deswarte, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 688.

(8) C. Prévost, P. Souchay et C. Malen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953, p. 78.

(9) V. Belikov, S. Mairanowskii, T. Korchemnaya et S. Novikov, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 4, 1962, p. 605.


(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV,*
*Faculté des Sciences*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système tungstène-oxygène entre l'anhydride tungstique* $WO_3$ *et l'oxyde* $WO_2$. Note (*) de MM. **Jean Bousquet** et **Guy Pérachon**, transmise par M. Marcel Prettre.

A la suite de G. Chaudron [1], de nombreux auteurs [2] ont étudié le système tungstène-oxygène entre l'anhydride tungstique et le dioxyde. De ces travaux il résulte qu'il existe entre ces deux combinaisons deux autres phases distinctes, à savoir $WO_{2,90}$ ou $W_{20}O_{58}$ et $WO_{2,72}$ ou $W_{18}O_{49}$.

L'étude des équilibres de réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène nous a permis de préciser les domaines de stabilité de ces composés. Dans une Note précédente [3] nous avons décrit l'appareillage utilisé et exposé nos résultats relatifs à l'équilibre :

$$(I) \qquad 10\,WO_3 + H_2 \rightleftharpoons 10\,WO_{2,9} + H_2O.$$

Nous présentons ici les résultats concernant les équilibres

$$(II) \qquad \frac{100}{18}WO_{2,90} + H_2 \rightleftharpoons \frac{100}{18}WO_{2,72} + H_2O,$$

$$(III) \qquad \frac{100}{72}WO_{2,72} + H_2 \rightleftharpoons \frac{100}{72}WO_2 + H_2O,$$

$$(IV) \qquad \frac{10}{9}WO_{2,90} + H_2 \rightleftharpoons \frac{10}{9}WO_2 + H_2O.$$

Pour chacun d'eux les variations de $\log P_{H_2O}/P_{H_2}$ en fonction de $1/T$ sont linéaires. Sur la figure 1 ces droites fixent les limites des domaines d'existence de $WO_3$, $WO_{2,9}$, $WO_{2,72}$ et $WO_2$ en fonction de la température et du rapport $P_{H_2O}/P_{H_2}$.

En opérant à des températures supérieures à 550°C la réduction de $WO_3$ en $WO_2$ passe par les deux phases $WO_{2,90}$ et $WO_{2,72}$. Entre 420 et 550°C nous n'avons mis en évidence qu'une seule phase entre l'anhydride tungstique et le dioxyde, soit : $WO_{2,90}$. Enfin pour les températures inférieures à 420°C, la réduction par l'hydrogène de $WO_3$ conduit théoriquement directement à $WO_2$. Notons que, pour ces températures, la réduction de $WO_3$ par l'hydrogène est trop lente pour permettre une vérification expérimentale. C'est pourquoi nous avons représenté en pointillés la droite correspondant à l'équilibre :

$$(V) \qquad WO_3 + H_2 \rightleftharpoons WO_2 + H_2O.$$

L'équation de cette droite a été calculée à partir des constantes thermodynamiques de $WO_3$ et $WO_2$.

Les valeurs utilisées ici de l'entropie standard et de l'enthalpie standard sont, pour $WO_{2,90}$ et $WO_2$, celles obtenues lors de nos précédents travaux [3]; elles ont été prises dans la littérature [4] pour l'hydrogène et la vapeur d'eau ainsi que les chaleurs spécifiques molaires de ces deux

gaz ([5]). Nous avons utilisé la règle de Kopp pour déterminer les chaleurs spécifiques molaires de $WO_{2,90}$, $WO_{2,72}$ et $WO_2$.

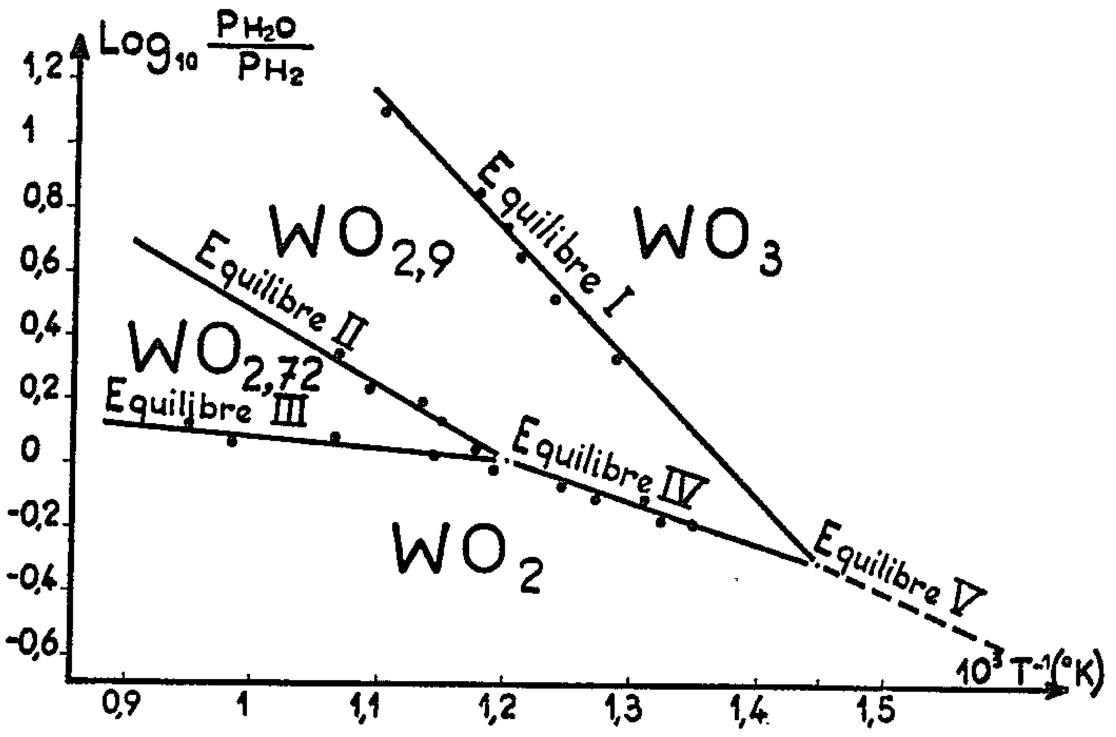
1° Équilibre (II) :

| T (°K) | 844. | 866. | 878. | 909. | 934. |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ | 1,24 | 1,53 | 1,74 | 2,15 | 2,61 |

$$\Delta C_p = -4,406 + 1,78.10^{-3}T - 0,04.10^5 T^{-2},$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} + 4,4 \ln T - 0,89.10^{-3}T + 0,02.10^5.T^{-2} + C,$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = -R \ln K_p - 4,4 \ln T + 0,89.10^{-3}T - 0,02.10^5 T^{-2}.$$




Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ fournit $\Delta H_0$ et C :

$$\Delta H_0 = +15,9 \text{kcal}, \qquad C = -48,2.$$

Il en résulte, pour l'équilibre étudié,

$$\Delta H_{298}^0 = 14,76 \text{kcal}, \qquad \Delta G_{298}^0 = 9,05 \text{kcal}, \qquad \Delta S_{298}^0 = 19,15 \text{u. e. s.}$$

D'où l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de $WO_{2,72}$

$$\Delta H_{298}^0 = -178 \text{kcal}, \qquad S_{298}^0 = 24,9 \text{u. e. s.}$$

2° Équilibre (III) :

| T (°K) | 830. | 866. | 932. | 1012. | 1048. |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ | 1,02 | 1,09 | 1,24 | 1,25 | 1,34 |

De cet équilibre, nous déduisons à nouveau l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de $WO_{2,72}$

$$\Delta H_{298}^0 = -177 \text{kcal}, \qquad S_{298}^0 = 25,9 \text{u.e.s.}$$

3° Équilibre (IV) :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| T (°K) ................. | 737. | 752. | 760. | 781. | 798. |
| $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ ................ | 0,67 | 0,68 | 0,76 | 0,82 | 0,90 |

Cet équilibre nous fournit l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de $WO_2$. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles résultant de notre étude précédente ([3]). Nous trouvons

$$\Delta H^0_{298} = -133\,\text{kcal}, \qquad S^0_{298} = 19,5\ \text{u.e.s.}$$

Nous avons calculé les températures correspondant aux deux « points triples », et nous avons trouvé 548°C pour le point correspondant à l'équilibre entre $WO_{2,9}$, $WO_{2,72}$, $WO_2$ et 416°C pour le point correspondant à l'équilibre entre $WO_3$, $WO_{2,9}$ et $WO_2$.

(*) Séance du 1er avril 1964.


(1) G. Chaudron, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1056.

(2) L. Wöhler, Z. Shibata et R. Kunst, *Z. Elektrochem.*, 38, 1932, p. 808; A. M. Van Liempt, *Rec. Trav. Chim.*, 50, 1931, p. 343; E. Tarjan, *Naturwiss.*, 19, 1931, p. 166; F. Ebert et H. Flash, *Z. Anorg. allgm. Chem.*, 226, 1935, p. 65; O. Glemser et H. Sauer, *Z. Anorg. allgm. Chem.*, 252, 1943, p. 144; G. Hägg et A. Magneli, *Arkiv Mineral Geol.*, 19, 1944, p. 1; I. Berger, N. G. Sebast'Janov et L. K. Putilina, *Zhur. Prorg. Kim.*, 1, 1956, p. 1713; A. Magneli, G. Anderson, B. Blomberg et L. Kihlborg, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1998; R. C. Griffis, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 398; 106, 1959, p. 418; I. A. Vasil'eva, Yu. P. Guerasimov et Yu. P. Simonov, *Zhur. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 682; 34, 1960, p. 1811; Ch. Choain et F. Marion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3258; G. R. St Pierre, W. T. Ebihara, M. J. Pool et R. Speiser, *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng.*, 224, 1962, p. 259.

(3) J. Bousquet et G. Pérachon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 694; 258, 1964, p. 934.

(4) *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards, Washington, Circular n° 500, 1961.

(5) O. Kubaschewski et E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1958.


(*Laboratoire de Chimie minérale de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcools α, α-dichlorés. Aldéhyde et cétone α-chlorés de filiation commune.* Note (*) de MM. **Pierre Duhamel** et **Nouri Bimorghi**, présentée par M. Marcel Delépine.

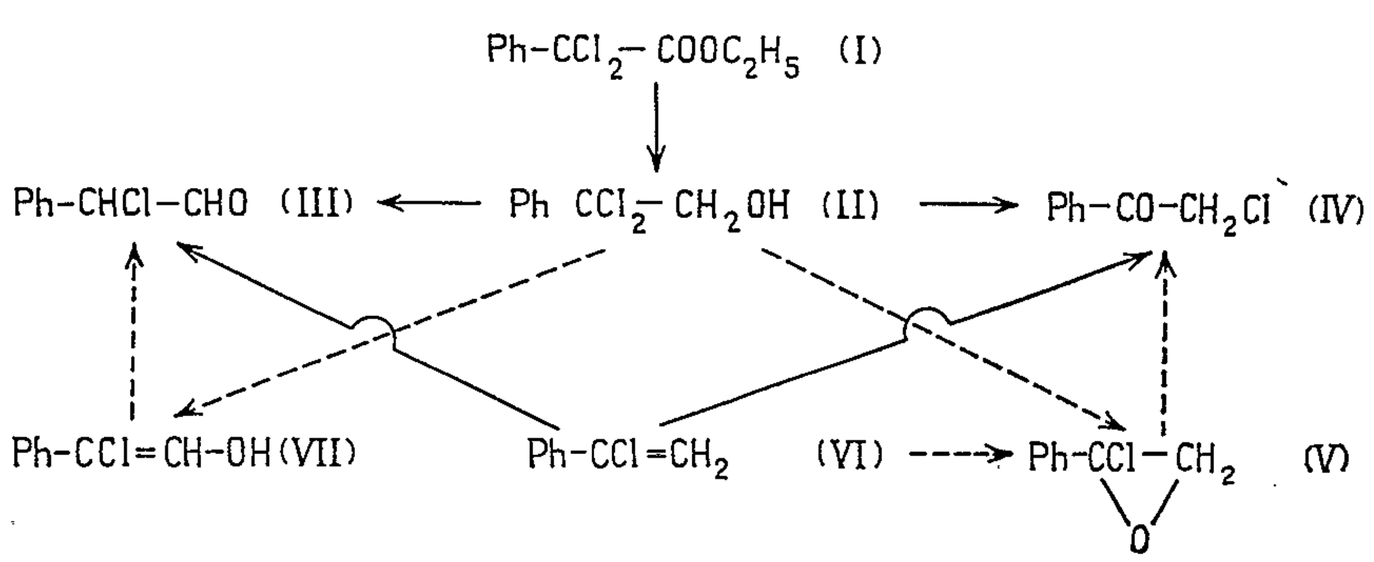
Le α, α-dichlorophénylacétate d'éthyle subit par l'aluminohydrure de lithium une réduction sélective en alcool primaire dichloré. Cet alcool est transformé, avec élimination d'acide chlorhydrique, soit en aldéhyde α-chloré, par distillation, soit en cétone α-chlorée isomère, par action d'une base.

Dans une série de travaux de notre laboratoire, on avait mis en évidence une transformation assez générale d'aldéhydes α-substitués en cétones isomères :

$$R—CHX—CHO \rightarrow R—CO—CH_2X.$$

C'est vrai en particulier lorsque X est $R_2N$— (1), $CH_3COO$— (2), $CH_3O$— (3) ou $CH_3S$— (4). Dans le cas où X est un halogène, aucune transposition directe n'est connue. Une certaine solidarité entre aldéhyde et cétone chlorés semble pourtant exister puisque nous avons pu obtenir à volonté l'un ou l'autre, par des réactions simples, à partir d'une origine commune.

Nous avons montré que des aldéhydes ou des cétones α-substitués peuvent dériver d'alcools dichlorés [(5), résultats corrigés par (4)]. Les alcools primaires α, α-dichlorés sont peu connus. Nous avons pu préparer le phényl-2 dichloro-2 éthanol (II) $C_8H_8OCl_2$ par réduction du dichlorophénylacétate d'éthyle (I) au moyen d'aluminohydrure de lithium, à condition d'opérer à froid. La réaction est sélective et n'atteint pas les halogènes. 46 g d'ester (I) sont réduits par 4,2 g d'$AlH_4Li$ en suspension dans 75 ml d'éther anhydre, entre 0 et 5°. Après hydrolyse par de l'acide sulfurique à 20 %, glacé, la solution éthérée est séchée et évaporée sous vide. La quantité d'halogène minéralisé, dosé dans la phase aqueuse est de l'ordre de 2 %. Le rendement en alcool (II) brut cristallisé est pratiquement quantitatif. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, on isole 27 g (71 %) de produit pur, F 43°,5. Spectre infrarouge dans $CCl_4$ : bande étroite à 3 590 $cm^{-1}$, bande large à 3 400-3 350 $cm^{-1}$.



(Les flèches pleines représentent des observations expérimentales, les flèches en pointillé, des hypothèses non encore vérifiées.)

Cet alcool (II) est assez stable à froid. On prépare facilement son ester acétique par action du chlorure d'acétyle sur le dérivé métallique brut issu de la réduction. Le rendement est de 70 %. Cet ester distille à 138° sous 11 mm et possède une bande infrarouge à 1760 $cm^{-1}$. Sa structure est confirmée par un spectre R. M. N. : deux raies fines à 1,9 et $4,7.10^{-6}$, marquant l'absence de couplage entre elles. Leur intensité correspond à trois et deux protons respectivement.

Nous avons essayé sur l'alcool (II) l'action d'un milieu alcalin, dans l'espoir d'obtenir un chloroépoxyde (V). Il se produit réellement une perte de HCl, mais on obtient la cétone isomère du chloroépoxyde, le chlorure de phénacyle (IV), identifié par son point de fusion et ses spectres infrarouge et R. M. N.

7 g d'alcool (II) en solution dans 30 ml d'éther sont ajoutés goutte à goutte, avec agitation, dans une solution aqueuse de soude à 20 % maintenue entre 0 et 5°. Après 15 mn, l'éther est décanté et séché. L'évaporation laisse cristalliser 5 g de cétone (IV), F 54°; spectre infrarouge : 1695 et 1715 $cm^{-1}$ (Rdt 88 %). On a vérifié l'absence d'acide phénylacétique dans la phase aqueuse.

Il est permis d'imaginer une formation primaire de l'époxyde (V) suivie d'une migration de chlore, comme on l'avait supposé dans d'autres cas, où la formation d'un chloroépoxyde était possible. Ainsi le trichlorométhyl-2 propanol-2 a fourni un chlorure d'acide chloré attribué à ce même mécanisme [6].

Ce mécanisme a été confirmé par l'essai de préparer le même époxyde (V) par oxydation du α-chlorostyrène au moyen de l'acide perbenzoïque, ou de l'eau oxygénée [7]. A sa place, on isole le même chlorure de phénacyle. Dans l'un ou l'autre cas, on n'a pas trouvé d'acide phénylacétique (par migration de phényle). Par contre, la migration dominante du chlore est accompagnée au cours de l'oxydation perbenzoïque d'une migration d'hydrogène avec formation d'aldéhyde chloré (III). La littérature [8] signale de façon analogue la formation de bromure de phénacyle par oxydation à l'air du α-bromostyrène.

Le même alcool (II) subit une perte d'HCl en l'absence de réactif, par simple chauffage. On obtient alors l'aldéhyde (III), déjà connu [9]; Il est identifié par ses spectres infrarouge et R. M. N. La transposition est totale par distillation sous 13 mm; l'aldéhyde passe à 100-102°. Une réaction analogue est signalée [10]. Le trichlorométhylphénylcarbinol se transforme par chauffage en ω-dichloroacétophénone.

Dans ces éliminations thermiques, on peut penser que l'hydrogène porté par le carbone de la fonction alcool acquiert sous l'effet inductif des atomes de chlore, une mobilité protonique suffisante accompagnant la mobilité

du chlore, pour permettre un départ sous forme de HCl, avec formation d'un énol (VII) qui correspond à l'aldéhyde (III).

Nos essais d'isomérisation directe entre (III) et (IV) ont échoué. Seule leur filiation commune à partir de l'alcool (II) d'une part, du chlorure vinylique (VI) d'autre part, atteste leur parenté.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) A. Kirrmann, R. Freymann et P. Duhamel, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1238.
(2) J. J. Riehl, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 725.
(3) A. Kirrmann et H. I. Joschek, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1681.
(4) A. Kirrmann, L. Vio, J. Cantacuzène et M. Martin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 728.
(5) A. Kirrmann et P. Duhamel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3334.
(6) R. Jacob, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, p. 583.
(7) G. B. Payne, P. H. Deming et P. H. Williams, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 659.
(8) Ch. Dufraisse, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 162.
(9) J. J. Riehl, *Thèse I. D.*, Paris, 1958.
(10) A. Kötz, *J. Prakt. Chem.*, 90, 1914, p. 299.

*(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Glucuronosides d'hydroxy-stéroïdes dans la série de l'androstane.* Note (*) de M. **Roméo Émiliozzi**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les glucuronosides constituent avec les hémi-esters sulfuriques la forme prédominante, si elle n'est pas exclusive, de conjugaison des hormones stéroïdes et de leurs métabolites chez l'Homme.

Dans le cadre de recherches effectuées sur la conjugaison des stéroïdes un certain nombre d'hémi-esters sulfuriques d'hydroxystéroïdes, sels de sodium, ont été décrits dans la série de l'androstane [(1), (2)].

La présente Note rapporte la synthèse et les propriétés physiques de glucuronosides de stéroïdes dans la même série. La synthèse de ces composés utilise la méthode de Kœnig et Knorr (3) permettant l'accès aux β, D-glucosides et reprise depuis dans la synthèse des β, D-glucuronosides (4) en particulier lorsque l'aglycone est un stéroïde [(5), (6), (7)]. La condensation s'opérant entre l'hydroxy-stéroïde et l'α, D-bromo-1 désoxy-1 triacétyl-2.3.4 glucopyranosyluronate de méthyle, dans le benzène en présence de sels d'argent, conduit au β, D-glucuronoside sous forme triacétylée, ester méthylique avec un rendement de 15 à 20 %.

La saponification en méthanol-soude normale de cet oside tétraester aboutit avec un rendement de l'ordre de 80 à 90 % aux glucuronosides libres. Ces derniers sous formes de sels de sodium recristallisent bien dans l'eau mais présentent des degrés divers de solvatation. C'est ainsi qu'ont été préparés :

— l'oxo-17 androstène-5 yl-3β (triacétyl-2.3.4 glucopyranosiduronate de méthyle). F 194-195° [(5), (7)].

$[\alpha]^{26^\circ,5}_{5890\,Å}$ — 17 ± 4°, $c = 1$ dioxanne; $[\alpha]^{26^\circ,5}_{5460\,Å}$ 0 ± 4°, $c = 1$ dioxanne; $[\alpha]^{26^\circ,5}_{4360\,Å}$ + 8 ± 4°, $c = 1$ dioxanne.

$C_{32}H_{44}O_{11}$ [sans solvatation à la différence de (7)], calculé %, C 63,56; H 7,33; trouvé %, C 63,63 et 63,77; H 7,32 et 7,06;

— l'oxo-17 androstène-5 yl-3β (glucopyranosiduronate de sodium). F > 350°.

$[\alpha]^{26^\circ,5}_{5890\,Å}$ — 26 ± 4°, $c = 1$ eau; $[\alpha]^{26^\circ,5}_{5460\,Å}$ — 46 ± 4°, $c = 1$ eau.

$C_{25}H_{35}O_8Na$, $2H_2O$, calculé %, C 57,46; H 7,52; Na 4,40; trouvé % : échantillon 1, C 57,62 et 57,44; H 7,42 et 7,74; échantillon 2, C 57,58 et 57,70; H 7,21 et 7,43; Na 4,70 et 4,35; Na % par spectrophotométrie de flamme 4,60 et 4,30;

— l'oxo-3 androstène-4 yl-17β (triacétyl-2.3.4 glucopyranosiduronate de méthyle). F 186-188° analogue à celui décrit par Schapiro (5) et Wotiz (7).

$[\alpha]^{26^\circ}_{D}$ 20,5 ± 4°, $c = 1$ dioxanne; $[\alpha]^{26^\circ}_{5460\,Å}$ 27 ± 4°, $c = 1$ dioxanne; $[\alpha]^{26^\circ}_{4360\,Å}$ 39 ± 4°, $c = 1$ dioxanne;

— l'oxo-3 androstène-4 yl-17 β (glucopyranosiduronate de sodium). F 295-300°.

$[\alpha]^{26°}_{5890\,\text{Å}}$ + 14 ± 4°, $c$ = 1 eau; $[\alpha]^{26°}_{5460\,\text{Å}}$ + 24 ± 4°, $c$ = 1 eau.

$C_{25}H_{35}O_8Na$, $3H_2O$, calculé %, C 55,54; H 7,64; Na 4,25; trouvé %, C 55,93 et 55,68; H 7,98 et 7,84; Na 4,43;

— l'oxo-17 androstane-(5αH) yl-3α (triacétyl-2.3.4 glucopyranosid-uronate de méthyle). F 105-110° (+ $1C_6H_6$).

$C_{32}H_{46}O_{11}$, $C_6H_6$, calculé %, C 66,65; H 7,65; trouvé %, C 66,55 et 66,10; H 7,54 et 7,54.

Ce produit désolvaté 20 h à 80° sous 0,03 mm de mercure perd sa molécule de benzène de solvatation (perte théorique) et donne alors : F 176-178°.

$[\alpha]^{26°}_{5890\,\text{Å}}$ +25±4°, $c$ = 1 dioxanne; $[\alpha]^{26°}_{5460\,\text{Å}}$ +33±4°, $c$ = 1 dioxanne.

$C_{32}H_{46}O_{11}$, calculé %, C 63,35; H 7,64; trouvé %, C 63,75 et 63,28; H 7,87 et 7,33;

— l'oxo-17 androstane-(5αH) yl-3α (glucopyranosiduronate de sodium). F 254-256°.

$[\alpha]^{26°}_{5890\,\text{Å}}$ + 29 ± 4°; $[\alpha]^{26°}_{5460\,\text{Å}}$ + 33 ± 4°, c = 1 eau.

$C_{25}H_{37}O_8Na$, $3H_2O$, calculé %, C 55,33; H 7,98; Na 4,24; trouvé %, C 55,60; H 7,75; Na 4,17 et 4,31;

— l'oxo-17 androstane-(5βH) yl-3 α (triacétyl-2.3.4-glucopyranosid-uronate de méthyle). F 160-162°.

$[\alpha]^{26°}_{5890\,\text{Å}}$ +27±4°, $c$=1 dioxanne; $[\alpha]^{26°}_{5460\,\text{Å}}$ + 35 ± 4°, $c$ = 1 dioxanne.

$C_{32}H_{46}O_{11}$, calculé %, C 63,35; H 7,64; O 29,01; trouvé %, C 63,21 et 63,44; H 7,46 et 7,69; O 29,09;

— l'oxo-17-androstane-(5βH) yl-3α (glucopyranosiduronate de sodium.) F 220-230°.

$[\alpha]^{26°}_{5890\,\text{Å}}$ + 42 ± 4°, $c$ = 1 eau; $[\alpha]^{26°,5}_{5460\,\text{Å}}$ + 40 ± 4°, $c$ = 1 eau.

$C_{25}H_{37}O_8Na$, $3H_2O$, calculé %, C 55,33; H 7,98; Na 4,24; trouvé %, C 55,59 et 55,68; H 7,87 et 7,86; Na 4,30;

— l'oxo-17 androstane-(5αH) yl-3β (triacétyl-2.3.4-glucopyranosid-uronate de méthyle). F 175-178°, décrit à F 168-170° (7).

$[\alpha]^{25°,5}_{5890\,\text{Å}}$ —5,5±4°, $c$=1 dioxanne; $[\alpha]^{26°}_{5460\,\text{Å}}$ —5±4°, $c$ = 1 dioxanne.

$C_{32}H_{46}O_{11}$, calculé %, C 63,35; H 7,64; O 29,01; trouvé %, C 63,23; H 7,49; O 28,97;

— l'oxo-17 androstane-(5αH) yl-3β (glucopyranosiduronate de sodium). F 305-310°.

$[\alpha]^{26°}_{5890\,\text{Å}}$ + 6 ± 4°, $c$ = 1 eau; $[\alpha]^{26°}_{5460\,\text{Å}}$ + 12 ± 4°, $c$ = 1 eau.

$C_{25}H_{37}O_8Na$, $1H_2O$, calculé %, C 59,27; H 7,76; Na 4,54; trouvé %, C 59,06 et 58,98; H 7,63 et 7,20; Na 4,55 et 4,51.

La série des βD-glucuronosides des 3β-hydroxy-stéroïdes s'écarte des autres conjugués au point de vue solvatation. On constate aussi une anomalie dans la dispersion rotatoire de ces composés sous forme acétylée ester-méthylique.

*Rotation moléculaire des βD-glucuronosides sous forme tryacétylée ester méthylique en solution dans le dioxanne.*

| Aglycone constitutive. | Rotation moléculaire à 5890 Å. | à 5460 Å. | à 4360 Å. |
|---|---|---|---|
| Hydroxy-3 β oxo-17 androstène-5.......... | —103 | 0 | + 48 |
| Hydroxy-17 β oxo-3 androstène-4.......... | +124 | +163 | +236 |
| Hydroxy-3 α oxo-17 androstane-(5 α H)..... | +152 | +200 | - |
| Hydroxy-3 α oxo-17 androstane-(5 β H)..... | +164 | +212 | - |
| Hydroxy-3 β oxo-17 androstane-(5 α H)..... | + 30 | + 30 | - |

*Rotation moléculaire des βD-glucuronosides sels de sodium en solution dans l'eau.*

| Aglycone constitutive. | Rotation moléculaire. à 5890 Å. | à 5460 Å. |
|---|---|---|
| Hydroxy-3β oxo-17 androstène-5.......... | —136 | —240 |
| Hydroxy-17 β oxo-3 androstène-4.......... | + 76 | +130 |
| Hydroxy-3 α oxo-17 androstane (5 α H)..... | +157 | +179 |
| Hydroxy-3 α oxo-17-androstane-(5 β H)..... | +228 | +217 |
| Hydroxy-3 β oxo-17-androstane-(5 α H)..... | + 30,5 | + 61 |

Le champ des synthèses a été étendu à des stéroïdes marqués tels la testostérone-4-$^{14}$C, la testostérone-1.2-$^{3}$H, l'hydroxy-3β oxo-17 androstane-5αH-5-6$^{3}$H. Le destin de ces glucuronides ne se limite pas dans l'organisme au simple rôle classique de détoxication; des expériences en cours indiquent qu'ils subissent à leur tour des transformations métaboliques ([8]).

(*) Séance du 1er avril 1964.

([1]) R. Emiliozzi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 911-915.
([2]) E. E. Baulieu et R. Emiliozzi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 823-841.
([3]) W. Kœnig et E. Knorr, *Ber.*, 34, 1901, p. 957-981.
([4]) W. F. Gœbel et F. H. Babers, *J. Biol. Chim.*, 111, 1935, p. 347-353.
([5]) E. Schapiro, *Nature*, 142, 1939, p. 1036; *Bioch. J.*, 33, 1939, p. 385-388.
([6]) C. F. Huebner, R. S. Overman et K. P. Link, *J. Biol. Chem.*, 155, 1944, p. 615.
([7]) H. H. Wotiz, E. Smakula, N. N. Lichtin et J. H. Leftin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1704-1708.
([8]) P. Robel, R. Emiliozzi et E. E. Baulieu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1331.

*(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du thiocyanate d'iode sur les acétyléniques.* Note (*) de MM. **Claude Raby** et **Pierre Mesnard**, transmise par M. René Fabre.

Les acétyléniques fixent le thiocyanate d'iode en mettant en jeu une seule liaison $\pi$. La réaction est influencée par certaines fonctions. Quelques dérivés thiocyano-iodés éthyléniques ont été préparés.

Après avoir précisé la réactivité du thiocyanate d'iode en série éthylénique [(4) à (8)], nous avons étendu nos recherches au domaine des acétyléniques, ce qui nous a permis de comparer l'action de ce dérivé à celle du thiocyanogène, étudiée naguère par l'un de nous, en collaboration avec R. Golse et Mlle A. Liermain [(1), (2), (3)]. Nous envisagerons d'une part les indices de thiocyanate d'iode de quelques carbures et dérivés fonctionnels acétyléniques, d'autre part la préparation et la description des dérivés obtenus.

*Les indices de thiocyanate d'iode* ont été déterminés suivant la méthode décrite dans de précédentes publications [(4), (6), (7), (8)]; nous rappellerons que notre indice de thiocyanate d'iode répond à la définition de l'indice d'iode. Il a été mesuré après 30 mn et 1 h de contact entre les dérivés étudiés et le réactif, constitué par une solution N de thiocyanate d'iode dans l'éther anhydre. (Les résultats sont identiques avec une solution 2N.) Nos résultats sont consignés dans le tableau I.

Tableau I.

| | Indices de thiocyanate d'iode | | | |
|---|---|---|---|---|
| | théoriques (pour 1 ISCN pour 1 triple liaison). | trouvés. | | |
| Acétyléniques. | | 30 mn. | 1 h. | 2 h. |
| A. Carbures : | | | | |
| Pentyne | 373,5 | 334,7 | 372,6 | – |
| Hexyne | 309,7 | 275,8 | 307,8 | – |
| Heptyne | 264,5 | 232,4 | 261,8 | – |
| Octyne | 230,9 | 208,1 | 228,7 | – |
| Phénylacétylène | 249 | 241,8 | 245,2 | – |
| B. Alcools : | | | | |
| Alcool propargylique | 453,5 | 420,4 | 436,6 | 451,4 |
| Méthyl-2 butyne-3 ol-2 | 302,3 | 258,5 | 286,5 | 299,8 |
| C. Acides : | | | | |
| Phényl-1 pentyne-3 oïque-5 | 146 | 0 | 0 | 0 |
| Phényl-1 pentyne-1 oïque-5 | 146 | 143,5 | 143,8 | – |
| Bi-(phényl-1 propyne-1) éthanoïque) | 175,2 | 168,2 | 171,8 | – |

Ces indices sont à rapprocher de ceux relatifs au thiocyanogène [(1), (2), (3)] Le thiocyanate d'iode ne sature qu'une liaison $\pi$ des acétyléniques et

conduit à des dérivés éthyléniques, thiocyanoiodés, comme nous le verrons ultérieurement. La fixation est rapide et totale au bout de 1 h pour les carbures; elle est retardée par la fonction alcool; la fonction acide l'inhibe lorsqu'elle est proche de la triple liaison, mais est sans action si elle est éloignée. Les raisons en ont été discutées par ailleurs [1].

*Les dérivés d'addition ont été obtenus* suivant le même procédé que celui utilisé en série éthylénique [[5], [8]]. Les carbures conduisent à des liquides huileux, bruns, assez visqueux, présentant l'odeur caractéristique des acétyléniques. Ils sont solubles dans l'éther et l'éthanol, mais leur solution dans ce dernier solvant abandonne rapidement un précipité de thiocyanogène polymérisé.

Les dérivés des alcools sont des liquides brun foncé, très visqueux, à odeur d'acétyléniques, insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole, solubles dans le chloroforme et dans l'éthanol. Par concentration, la solution éthanolique laisse apparaître du thiocyanogène polymérisé.

En aucun cas il n'a été possible de distiller les composés ainsi préparés, même sous pression réduite.

Nous avons dosé le soufre et l'iode qu'ils contiennent après minéralisation dans la microbombe de Parr, comme nous l'avons indiqué pour les dérivés des éthyléniques [[5], [8]]. Les pourcentages calculés mentionnés dans le tableau II correspondent à des dérivés monothiocyanés monoiodés, autrement dit à des dérivés thiocyano-iodés éthyléniques,

$$\begin{array}{c} R-\underset{\displaystyle I}{C}=\underset{\displaystyle SCN}{C}-R' \end{array}$$

TABLEAU II.

| Acétyléniques. | S (%) calculé. | S (%) trouvé. | I (%) calculé. | I (%) trouvé. |
|---|---|---|---|---|
| Hexyne | 47,5 | 46,8 | 11,9 | 12,5 |
| Heptyne | 45,1 | 44,4 | 11,3 | 11,7 |
| Octyne | 43 | 42,1 | 10,8 | 10,3 |
| Phénylacétylène | 44,2 | 43,5 | 11,1 | 11,9 |
| Alcool propargylique | 52,6 | 51,4 | 13,2 | 13,6 |
| Méthyl-2 butyne-3 ol-2 | 47,2 | 46,1 | 11,8 | 12,5 |

Ces résultats nous montrent que nous sommes en présence de composés impurs, mais dont la formule tend cependant vers celle de dérivés thiocyano-iodés non saturés. Ils sont donc en accord avec ceux fournis par la mesure des indices de thiocyanate d'iode. Il ne nous a pas été possible d'isoler de dérivés thiocyanés ni de dérivés iodés pas plus que de mettre en évidence l'existence d'isomères *cis-trans*.

*Conclusion.* — Le thiocyanate d'iode s'additionne aux acétyléniques pour donner des dérivés thiocyano-iodés éthyléniques, dont certains ont

pu être isolés. L'influence de la fonction alcool et de la fonction acide sur la réaction a été envisagée. Nos résultats sont analogues à ceux obtenus avec le thiocyanogène.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) A. LIERMAIN, *Thèse Doct. Pharmacie (État)*, Bordeaux, 1954, Masson et Cie, Paris.
(2) P. MESNARD, R. GOLSE et A. LIERMAIN, *Bull. Soc. Pharm. de Marseille*, 1952, p. 48.
(3) P. MESNARD et A. LIERMAIN, *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1952, p. 87.
(4) P. MESNARD et C. RABY, *Bull. IXe Congrès des Sociétés de Pharmacie de France*, Clermont-Ferrand, 1957, p. 203.
(5) P. MESNARD et C. RABY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1027.
(6) P. MESNARD et C. RABY, *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1961, p. 31.
(7) P. MESNARD et C. RABY, *Chimie analytique*, 1962, p. 463.
(8) C. RABY, *Thèse Doct. Pharmacie (État)*, Bordeaux, 1961, Masson et Cie, Paris; *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 481.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

## *ERRATUM.*

—

(*Comptes rendus* du 10 février 1964.)

Note présentée le 3 février 1964, de MM. *Robert Lalande* et *Jean-Pierre Pillion*, Synthèse de dérivés du paracymène :

Page 1831, 6e ligne, *au lieu de* cyano-2 anthracène, *lire* cyano-2 paracymène.

OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Étude expérimentale du régime lumineux asymptotique dans un milieu diffusant et absorbant.* Note (*) de M. MAURICE HERMAN, présentée par M. Jean Coulomb.

On a pu vérifier l'établissement d'un régime asymptotique en grande profondeur dans des milieux diffusants, ayant un coefficient d'absorption propre variant entre 0 et 40 % du coefficient de diffusion et l'on a étudié la variation du coefficient d'extinction quand l'absorption augmente.

Le but de notre étude est la vérification expérimentale de l'établissement d'un régime lumineux asymptotique en profondeur, dans une couche diffusante plane, assimilée à un demi-espace éclairé uniformément sur sa face supérieure par un faisceau parallèle, incliné à 40° de la verticale. On relève pour un milieu donné la variation de la luminance I, pour diverses directions ($\theta$ et $\varphi$) en fonction de la profondeur optique $\tau = (k + \beta)z$ (*fig.* 1), où $k$ et $\beta$ sont respectivement les coefficients de diffusion et d'absorption du milieu, celui-ci étant caractérisé par $\varpi_0 = k/(k + \beta)$ et par son indicatrice de diffusion.

Rappelons que la théorie indique [(1), (2)] en grande profondeur, l'existence d'un régime asymptotique caractérisé par

$$I(\theta, \varphi, \tau) = I(\theta, \tau) = g(\theta)\, e^{-\nu\tau},$$

où $\nu$, pour un milieu diffusant donné, dépend de $\varpi_0$.

Les premières mesures [(3), (4)] avaient confirmé la théorie pour des milieux peu absorbants, mais ne permettaient pas d'atteindre le régime

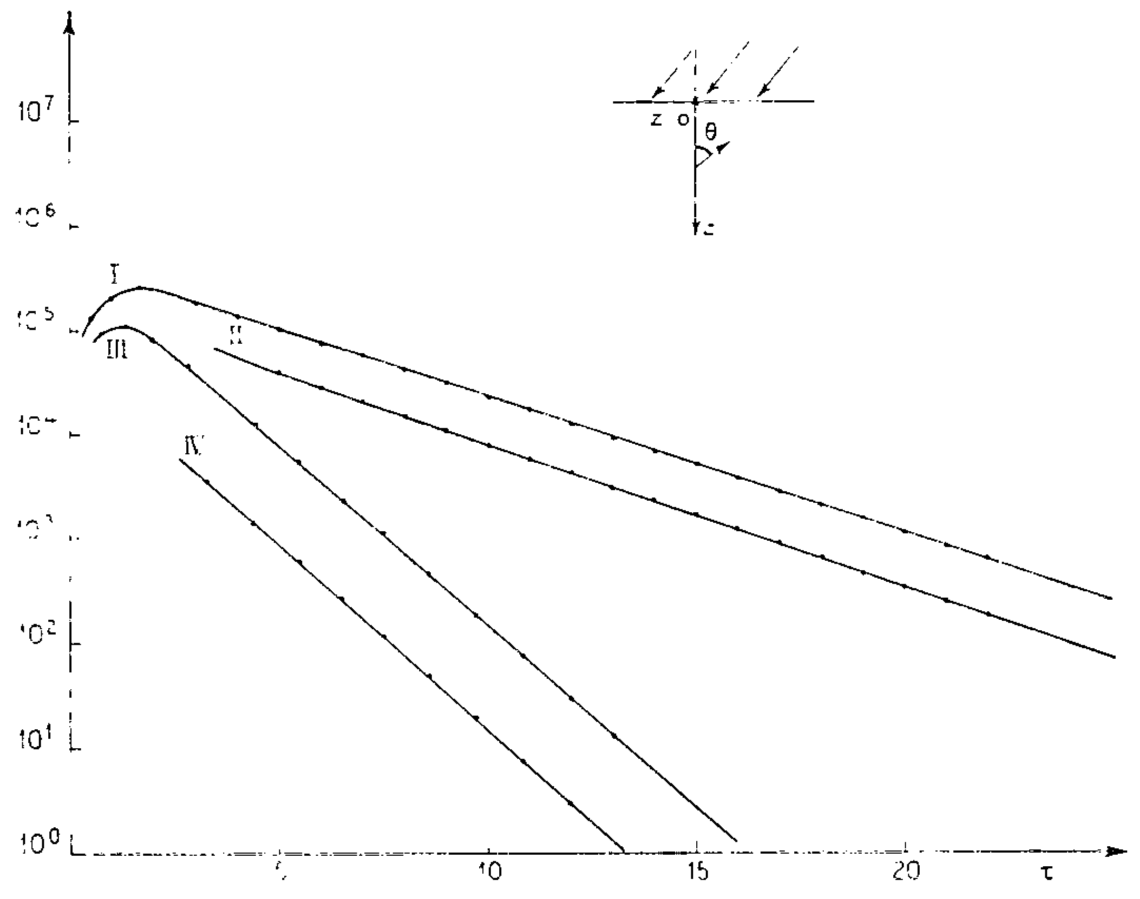



Fig. 1.

asymptotique pour $\varpi_0 < 0,90$. L'influence de la longueur d'onde sur le coefficient $\beta$ rend en effet nécessaire une étude en lumière monochromatique si les mesures portent sur des épaisseurs optiques importantes.

Un nouvel appareil beaucoup plus lumineux a permis l'utilisation de filtres interférentiels, et les premiers résultats obtenus sur des milieux diffusants laiteux ou d'afcolac (suspension d'acétate de polyvinyle) jusqu'à $\varpi_0 = 0,70$ confirment la théorie. Il semble toutefois actuellement difficile de descendre en dessous de $\varpi_0 = 0,70$, la forte absorption rendant alors très long l'établissement du régime asymptotique qui n'est atteint qu'à des intensités difficilement mesurables.

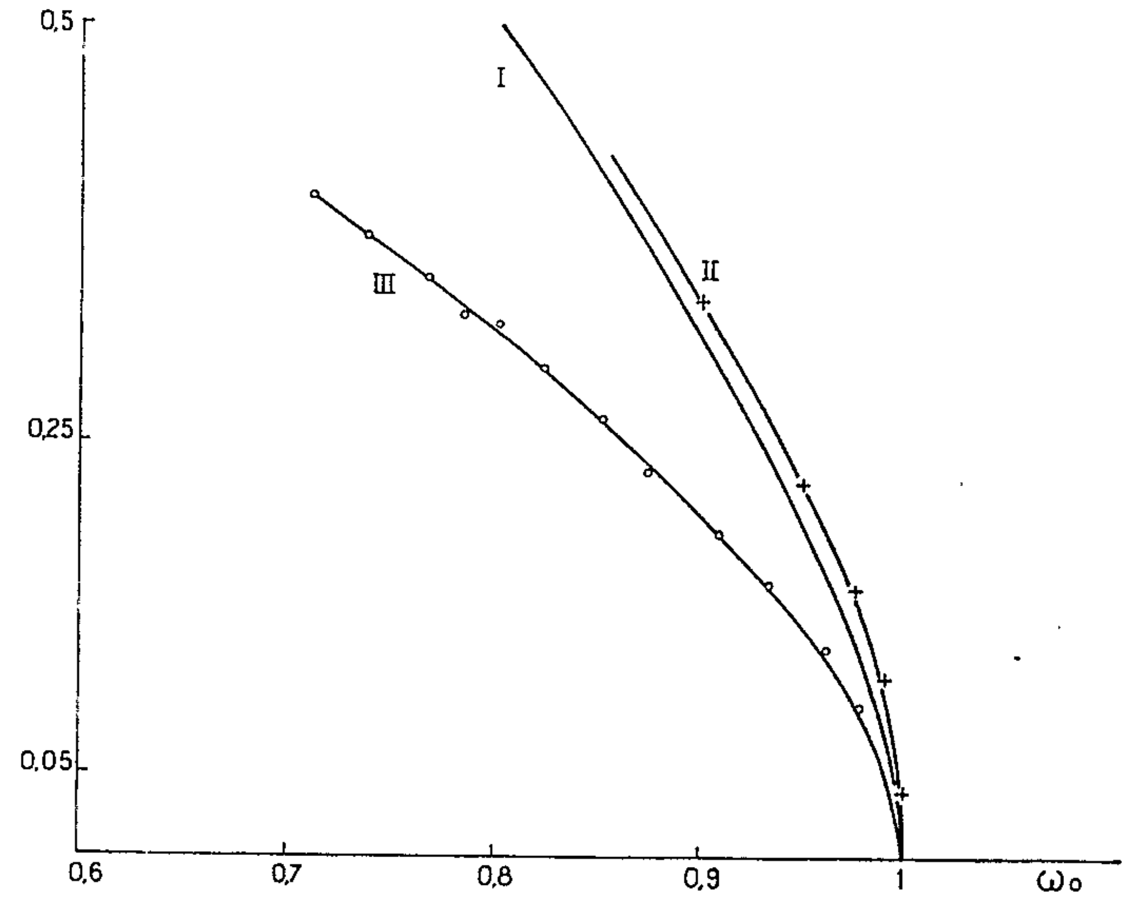



Fig. 2.

Sur la figure 1, on a tracé à titre d'exemple pour deux directions $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$ et pour $\varpi_0 = 0,975$ et $\varpi_0 = 0,725$, la variation du logarithme de la luminance, en fonction de $\tau$, pour un milieu laiteux. Quand $\tau$ augmente, les courbes $\log I(\theta, \tau)$ deviennent rectilignes, à la précision des mesures, et leurs pentes donnent $\nu$.

La variation de ce coefficient d'extinction exponentielle $\nu$ en fonction de $\varpi_0$, ainsi déterminée, est indiquée sur la figure 2 pour un lait (I) et un afcolac (II). A titre de comparaison, on a également porté sur le même graphique (III) la courbe $\nu(\omega_0)$ calculée [2] pour un milieu caractérisé par une indicatrice de diffusion à faible maximum avant développée en polynomes de Legendre sous la forme

$$p(\Theta) = \omega_0[1 + 1,73 P_1(\cos\Theta) + P_2(\cos\Theta)],$$

en fonction de l'angle de diffusion $\Theta$.

L'afcolac composé de petites particules, ce qui correspond à une diffusion avant relativement faible, semble suivre assez bien cette loi; le lait au contraire, à forte diffusion avant, s'en écarte nettement et il semble donc que la forme de l'indicatrice de diffusion joue un rôle important dans la loi d'extinction.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) R. W. PREISENDORFER, *Journal of Marine Research*, 18, 1959, p. 1-9.

(2) J. LENOBLE, *Optica Acta*, 4, 1957, p. 1.

(3) S. ISACCHI et J. LENOBLE, *Rev. Opt.*, 38, 1959, p. 217.

(4) F. BLOUIN et J. LENOBLE, *Rev. Opt.*, 41, 1962, p. 615.

(*Faculté des Sciences de Lille.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Microtubules et invaginations ectoplasmiques dans les racines d'*Allium cepa *L.* (*Liliacées*) *et de* Raphanus sativus *L.* (*Crucifères*). Note (*) de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans leur cytoplasme pariétal, certaines cellules méristématiques possèdent des systèmes de microtubules, associés ou non à des séries d'invaginations ectoplasmiques, analogues aux lomasomes. Ces structures paraissent liées aux processus d'élaboration membranaire.

L'inventaire des structures cellulaires qui se poursuit activement ces années-ci révèle l'existence de formations nouvelles, peu courantes, telles que les microtubules, découverts récemment par Ledbetter et Porter [1] dans de jeunes racines fixées par la glutaraldéhyde, puis postfixées par l'acide osmique (*Phleum*, *Spirodela*, *Juniperus*). Les microtubules ont 230 à 270 Å de diamètre et une longueur variable, indéterminée. Localisés dans le cytoplasme périphérique des cellules méristématiques, ils sont en contact avec la membrane pectocellulosique. Ils présentent des analogies avec les fibres du phragmoplaste par leurs structures, leurs dimensions et peut-être leur rôle.

Dans les jeunes racines d'*Allium cepa* et de *Raphanus sativus*, les cellules méristématiques élaborent aussi des structures plus ou moins rectilignes qui ressemblent aux microtubules déjà décrits. Toutefois, leur diamètre paraît être plus réduit (150 à 200 Å, après *fixation osmique* directe, *fig.* 1 et 1 *a*, *t*). Ces formations ont été observées au contact de certaines cloisons pectocellulosiques, cloisons obliques par rapport à l'axe de la racine. La plupart des tubules se disposent perpendiculairement à la membrane; les autres lui sont à peu près parallèles. Ils paraissent s'enfoncer dans la membrane en perdant progressivement leur individualité. Tout se passe comme si, formé d'une substance protéique osmiophile, le microtubule changeait graduellement de nature en pénétrant dans le territoire membranaire. Dans la cloison paraplasmique, on reconnaît des striations fines (*fig.* 1 et 1 *a*, *s*), orientées de la même façon que les microtubules, ce qui renforce l'hypothèse, émise par Ledbetter et Porter, que ces structures contribuent à l'édification de substances membranaires. Le cytoplasme n'est pas simplement accolé à la cloison. Il serait solidaire de la membrane paraplasmique. Lorsque ces tubules pénètrent ainsi dans la membrane perpendiculairement à sa surface, les sections ultrafines ne montrent pas de pellicule ectoplasmique visible. Cette dernière est cependant bien nette sur les autres faces des mêmes cellules et, d'une façon générale, sur les aires dépourvues de tubules.

A l'autre extrémité, les microtubules sont parfois prolongés par des alignements de ribosomes (*fig.* 1 et 1 *a*, *r*), agencement qui suggère un lien fonctionnel entre les deux structures. Les ribosomes sont toujours abondants dans les cellules pourvues de microtubules.

Dans la cellule contiguë, peuvent exister des tubules analogues, disposés en regard des précédents. Dans un cas favorable (*fig.* 2), où la cloison est spécialement ténue (*m*), les tubules (*t*) semblent se prolonger d'un cytoplasme à l'autre, à travers la membrane qui s'édifie.

Les plages cytoplasmiques pourvues de microtubules présentent fréquemment aussi des poches où se trouvent des structures contournées, entourées

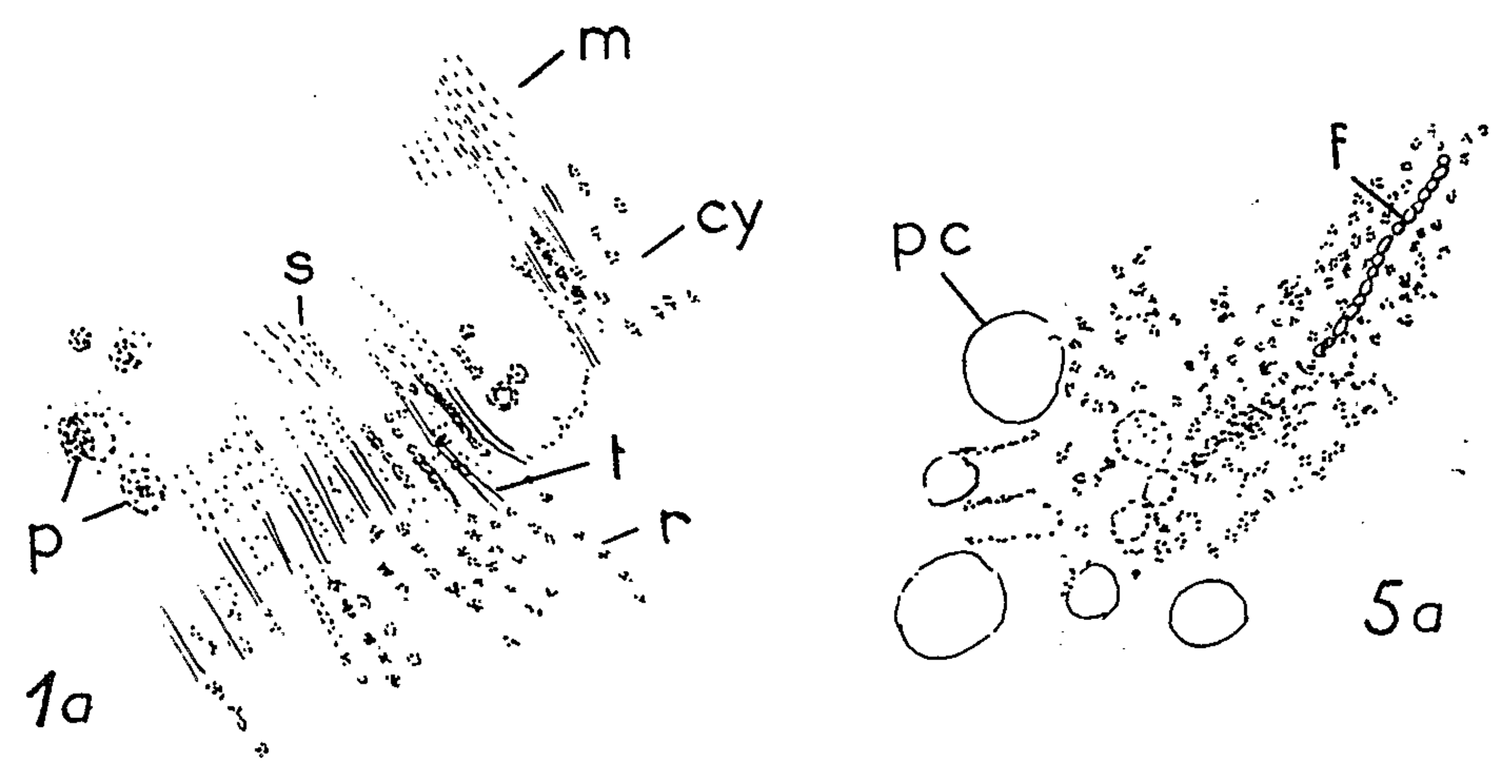



Fig. 1 *a* et 5 *a*. — Schémas interprétant les zones encadrées sur les figures 1 et 5. Le schéma 1 *a* précise la disposition respective des tubules (*t*) du cytoplasme (*cy*), des stries (*s*) visibles dans la membrane paraplasmique (*m*), des alignements de ribosomes (*r*), à l'autre extrémité des tubules. Le schéma 5 *a* souligne la structure moniliforme des fibres (*f*) du phragmoplaste. Autres légendes, comme pour les figures 1 et 5.

par des invaginations de la pellicule ectoplasmique. Ces replis, que nous avons décrits dans les racines d'*Allium cepa* [2], apparaissent dans les méristèmes de *Raphanus sativus* (*fig.* 3, *i*) et dans les jeunes bourgeons d'*Elodea canadensis*. Ils ressemblent aux invaginations de la membrane

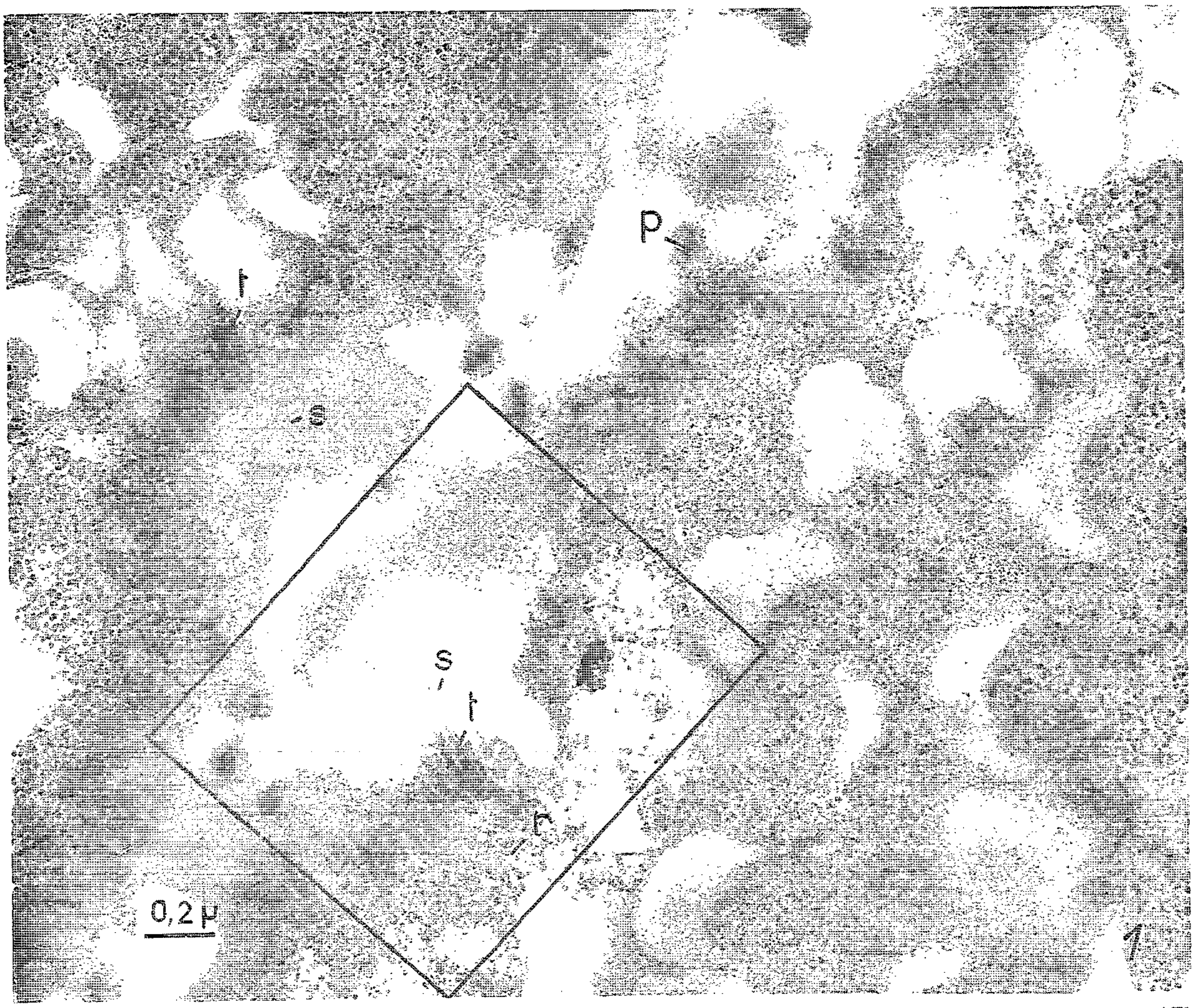
### Explication des Figures.

Cellules méristématiques de jeunes racines de *Raphanus sativus*, fixées à l'acide osmique tamponné, puis incluses dans l'araldite. Les coupes ultrafines ont été contrastées par le permanganate de potassium.

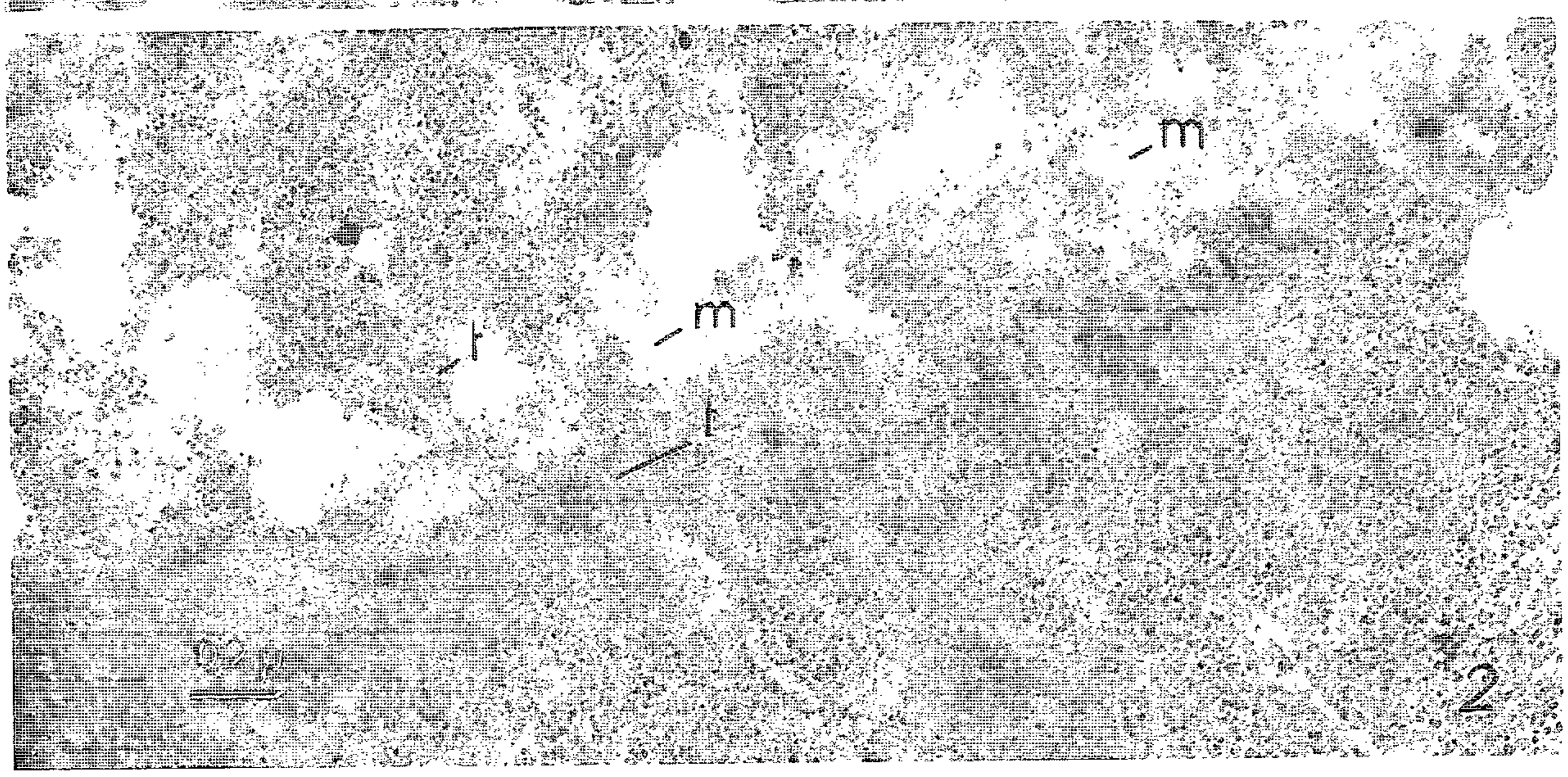
Fig. 1. — Tubules (*t*) dans le cytoplasme pariétal de deux cellules séparées par une membrane paraplasmique. Les tubules s'estompent au contact de la membrane où l'on observe, dans leur prolongement, des structures fibrillaires (*s*), situées dans la région où se localise aussi la cellulose. A l'autre extrémité des tubules, les ribosomes sont disposés en séries linéaires. Des plasmodesmes (*p*) pénètrent la membrane.

Fig. 2. — Microtubules (*t*) paraissant se prolonger d'un cytoplasme à l'autre à travers une fine membrane en voie d'élaboration (*m*). Noter la grande abondance des ribosomes dans les deux cellules.

Fig. 3. — Invaginations (*i*) de la pellicule ectoplasmique englobant des formations sinueuses. Ces replis, dont la structure est visible sur la périphérie de la cellule, semblent être des inclusions isolées dans le cytoplasme s'ils sont sectionnés tangentiellement. Entre les séries d'invaginations s'étendent de longs microtubules (*t*) souvent groupés en faisceaux. Dans la membrane, se trouvent des alignements de plasmodesmes (*p*). Ils s'élargissent en entonnoir à leur débouché dans le cytoplasme, et renferment un tractus axial tubulaire (*ta*).

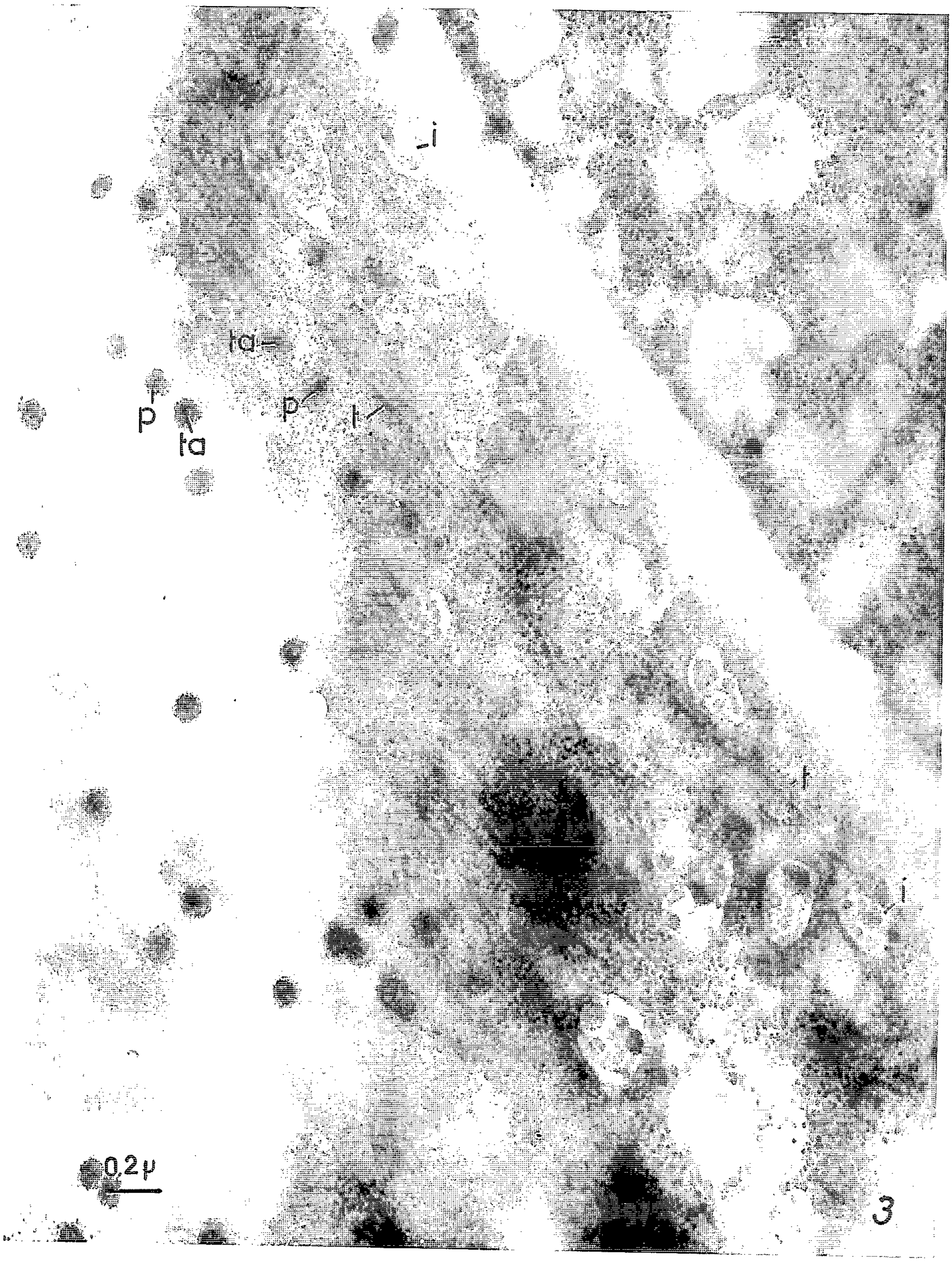


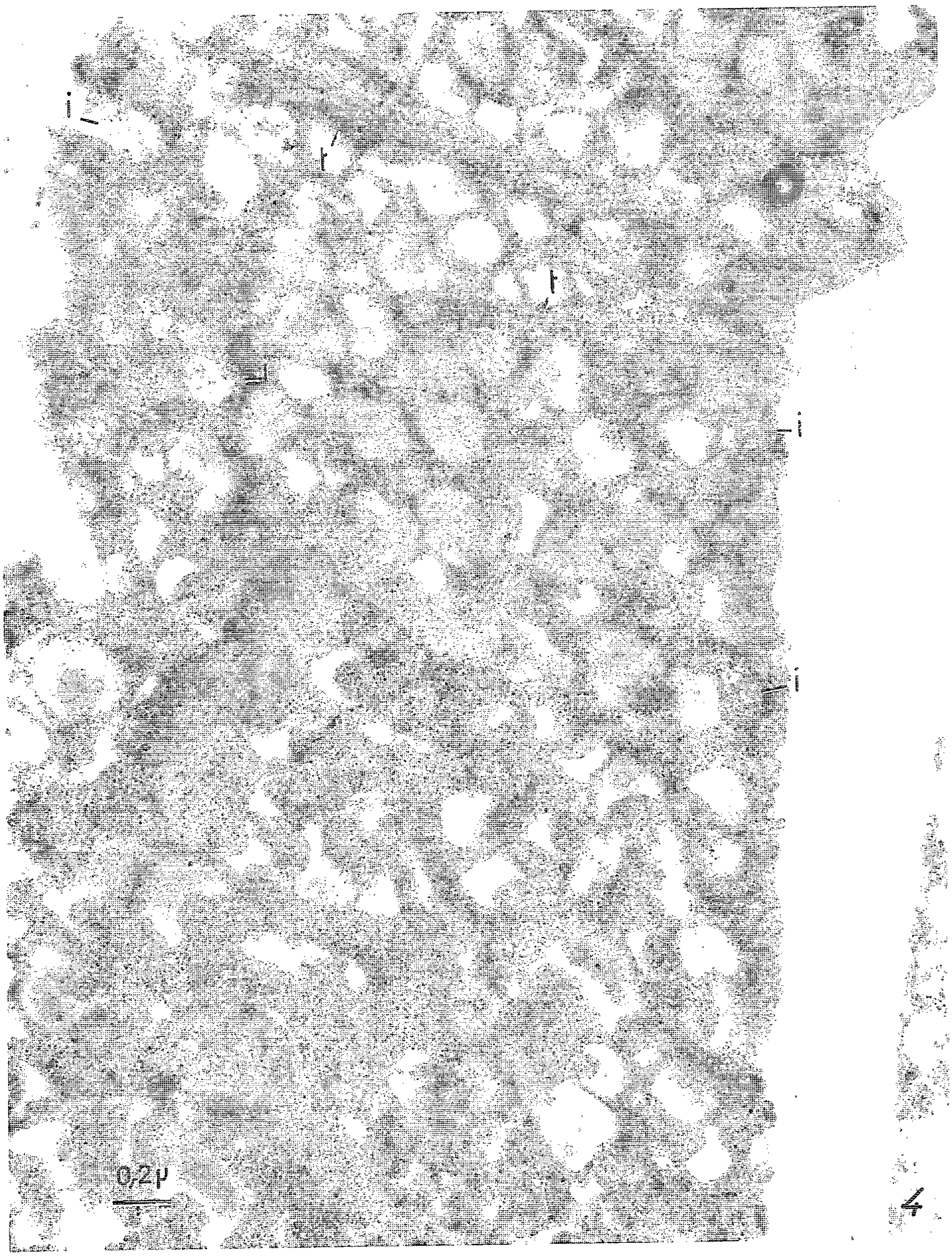

1




2

Planche II.






4

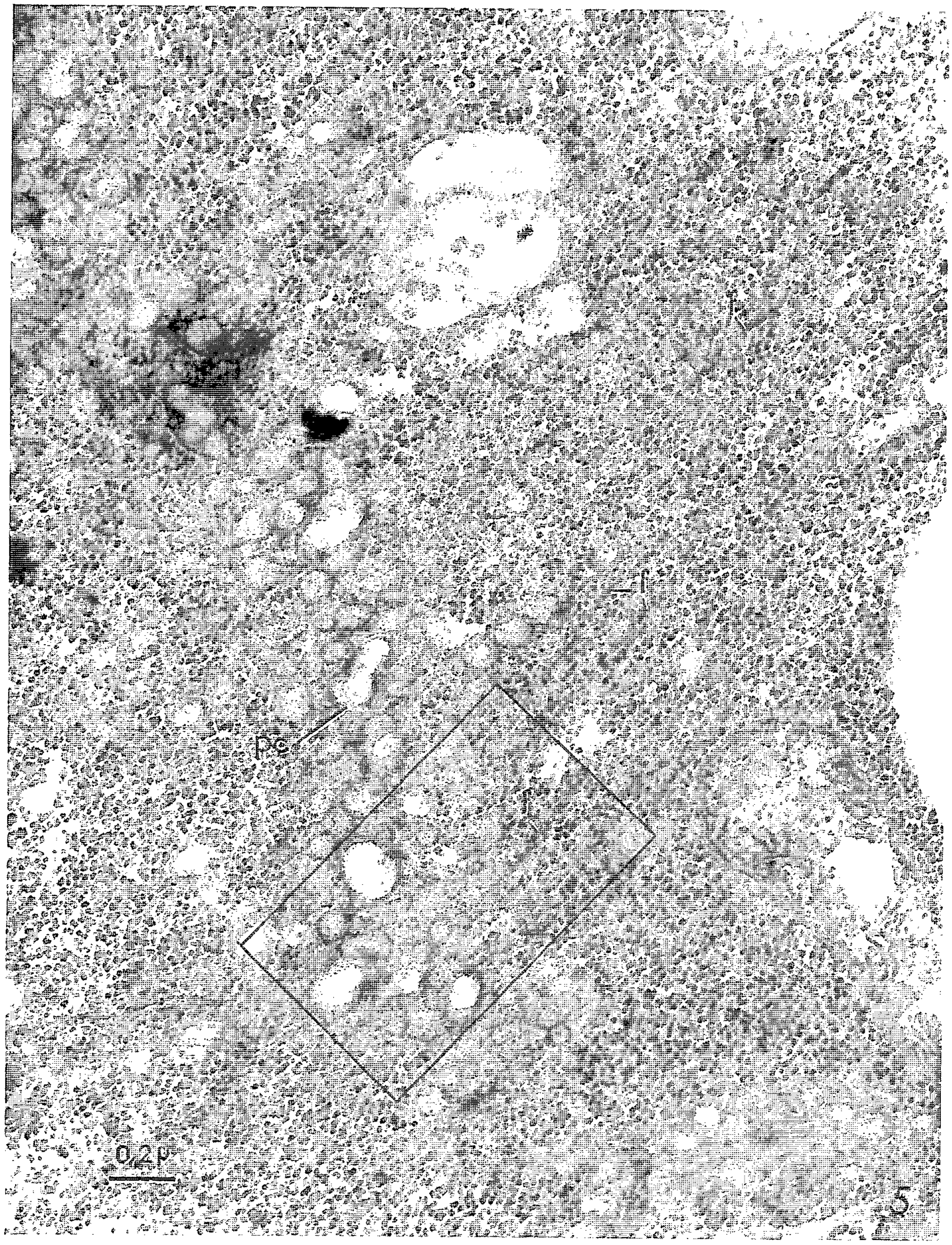

R
f
Pe
0,2µ
5

Fig. 4. — Groupes de tubules (*t*) intercalés entre des séries d'invaginations ectoplasmiques (*i*) dans une région de la cellule qui semble avoir été coupée tangentiellement.

Fig. 5. — Plaque cellulaire télophasique, avec structures fibrillaires (*f*) disposées dans le phragmoplaste, et qui ressemblent aux microtubules localisés dans le cytoplasme pariétal. Certaines fibres du phragmoplaste se prolongent jusqu'au voisinage de la plaque cellulaire (*pc*). Ces fibres paraissent constituées de disques ou d'ellipses minuscules placés bout à bout.

ectoplasmique observées chez divers Champignons par Girbardt [(3), (4)], Peyton et Bowen (6), Prévost (7) et dénommées lomasomes par Moore et Mc Alear (5).

Sectionnées transversalement, les poches ectoplasmiques prennent l'aspect d'inclusions circulaires, parfois très répandues dans les coupes tangentielles de certaines cellules, ce qui indique qu'elles peuvent être très nombreuses. Elles se répartissent en séries assez régulières entre lesquelles s'intercalent des tubules ou des groupes de tubules (*fig.* 3 et 4). En raison de leur agencement, ces deux types de structures paraissent avoir des activités complémentaires. Toutefois, leur association n'est pas nécessaire : des microtubules existent sans que la pellicule ectoplasmique forme d'invaginations et réciproquement.

Dans le phragmoplaste, apparaissent des fibres qui ressemblent aux microtubules (*fig.* 5 et 5 *a*, *f*). Certaines d'entre elles se prolongent jusqu'à la plaque cellulaire (*pc*), ébauche de la future membrane paraplasmique.

Enfin, dans l'épaisseur de la cloison pectocellulosique, à proximité des microtubules du cytoplasme pariétal, existent des structures osmiophiles, à section circulaire, isolées les unes des autres, et qui évoquent des plasmodesmes sectionnés transversalement (*fig.* 1, 3, *p*). Elles peuvent être limitées par une membrane analogue à la pellicule ectoplasmique. On peut y voir aussi un cercle net, de 100 Å de diamètre (*fig.* 3, *ta*), qui se présente comme la section du tractus axial décrit dans divers plasmodesmes (8).

Les plasmodesmes ainsi coupés sont alignés assez régulièrement; certains d'entre eux s'ouvrent dans le cytoplasme même, où l'on distingue les structures déjà définies.

Les différentes formations décrites (tubules et replis ectoplasmiques), par leur aspect, leur localisation, semblent impliquées dans les processus par lesquels la cellule effectue les synthèses de substances membranaires et incorpore ces substances à la cloison paraplasmique.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) M. C. Ledbetter et K. R. Porter, *The Journal of Cell Biol.*, 19, 1963, p. 239-250.
(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3049.
(3) M. Girbardt, *Arch. Mikrobiol.*, 28, 1958, p. 255-269.
(4) M. Girbardt, *Arch. Mikrobiol.*, 39, 1961, p. 351-359.
(5) R. T. Moore et J. H. Mc Alear, *Mycologia*, 53, 1961, p. 194-200.
(6) G. A. Peyton et C. C. Bowen, *Amer. J. Bot.*, 50, 1963, p. 787-797.
(7) F. Prévost, *Colloque Soc. Franç. Microscop. Électron.*, Strasbourg, 1964, p. 67.
(8) R. Buvat, *Internat. Rev. of Cytology*, 14, 1963, p. 41-155.

(*Laboratoires de Botanique de l'École Normale Supérieure et de Biologie végétale VI du C. P. E. M.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Papavéracées. Développement de l'embryon chez le* Meconopsis cambrica *Vig.* Note (*) de MM. **Gérard Sulmont** et **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

L'Embryogenèse du *Meconopsis cambrica* suit les lois du mégarchétype V dans la première période. Elle diffère, par les destinées des octants supérieurs, de celle du sous-archétype du *Papaver*, ce qui justifie la séparation des *Meconopsis* et des *Papaver* en genres distincts. Le principe des différenciations précoces permet de comparer entre eux les divers genres de Papavéracées.

Les quarante-cinq espèces du genre *Meconopsis* qu'Engler et Prantl placent dans la tribu des Papavérées, près du genre *Papaver*, forment, d'après Bersillon, un groupement homogène ([1]). Par contre, les investigations embryologiques sur la famille des Papavéracées témoignent, comme l'a montré R. Souèges, d'une hétérogénéité certaine. Un premier groupement renferme les genres *Papaver* et *Rœmeria* qui se placent dans la première période et dans le troisième groupe embryogénique ([2]). Ils suivent les lois du mégarchétype V, comme l'*Hyoscyamus*; par contre, les destinées des quadrants supérieurs les en distinguent : ces quadrants ne fournissent, chez le *Papaver*, qu'une région épiphysaire, la partie cotylée provenant dans sa totalité des quadrants inférieurs, alors que ceux-ci, dans le type de l'*Hyoscyamus*, donnent uniquement la partie hypocotylée. L'*Eschscholtzia californica*, le *Chelidonium majus* et le *Dicranostigma Franchetianum* appartiennent à la deuxième période, et la majeure partie de leurs formes se rattache aux 11$^e$, 13$^e$ et 15$^e$ familles embryogéniques [([3]), ([4])]. Enfin l'*Argemone mexicana* reproduit, dans la troisième période, des formes analogues à celles qui ont été rencontrées dans la deuxième chez l'*Eschscholtzia* ([5]). Nous avons suivi le développement complet de l'embryon chez le *Meconopsis cambrica* Vig., espèce vivace récoltée en station naturelle dans la vallée de Chaudefour (Puy-de-Dôme).

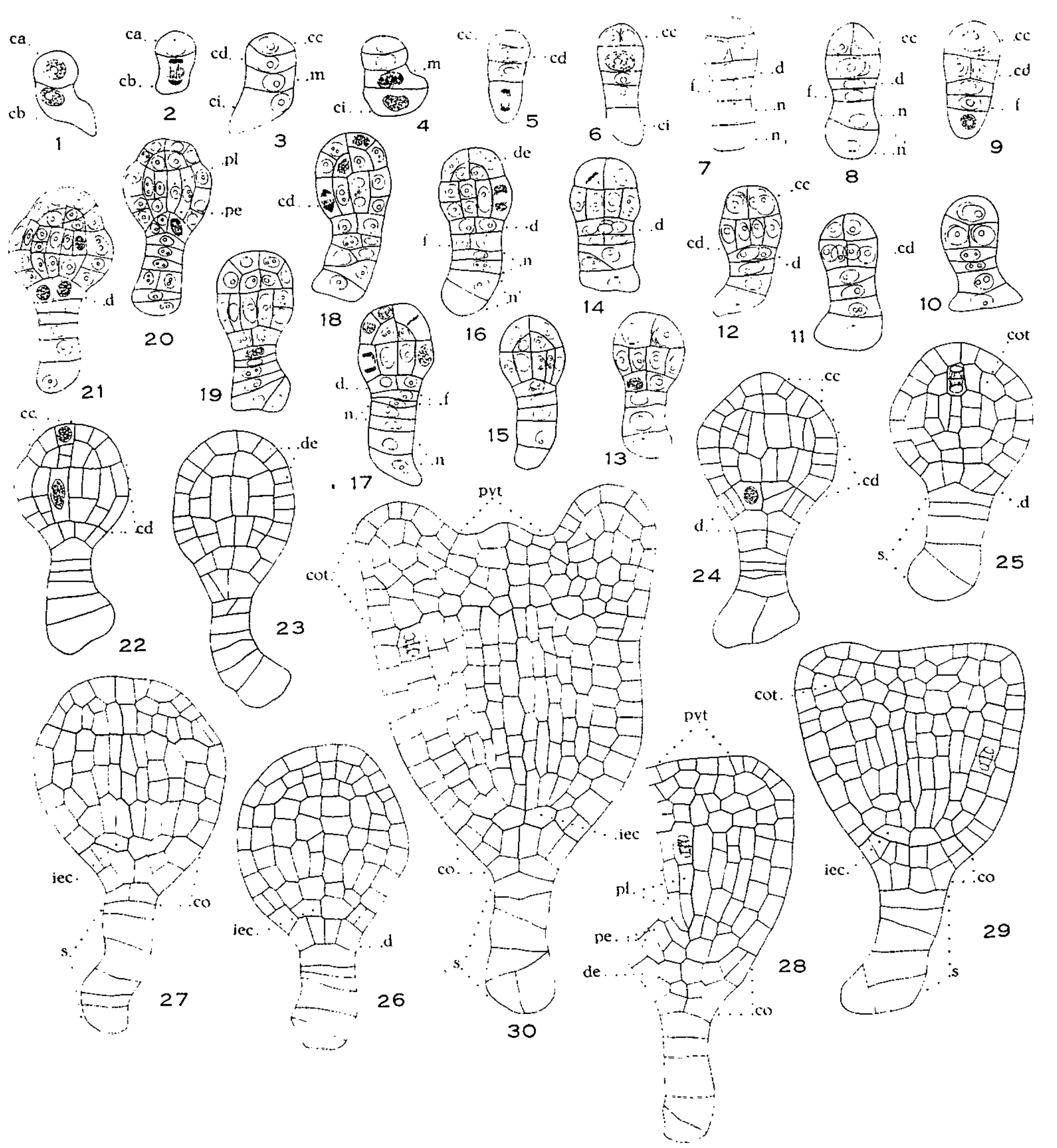
Les cellules apicale et basale, *ca* et *cb*, du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) prennent à peu près simultanément une cloison transversale et constituent une tétrade linéaire de la série C formée de quatre cellules superposées : *cc*, *cd*, *m* et *ci* (*fig.* 2 et 3). Les deux premiers éléments présentent un cytoplasme dense peu vacuolisé et fortement chromophile, tandis que celui des deux derniers blastomères apparaît moins colorable et creusé de vacuoles plus importantes.

Les cloisons formées dans *cc* et *cd* sont verticales et perpendiculaires l'une par rapport à l'autre (*fig.* 6, 7 et 8). Les parois dans les éléments *m* et *ci* sont horizontales et engendrent quatre blastomètres en file, *d*, *f*, *n* et *n'*, provenant, les deux premiers, de *m* et les deux autres de *ci* (*fig.* 4, 5 et 7). Il s'établit de cette manière un proembryon octocellulaire, figuré en 8,

comportant six étages : les deux supérieurs, bicellulaires, *cc* et *cd*, les quatre autres inférieurs, monocellulaires et superposés.

Un nouveau cloisonnement, perpendiculaire au premier, produit, à partir de *cc* et de *cd*, les octants supérieurs et inférieurs (*fig.* 11 et 12). On peut remarquer que les quatre octants supérieurs se forment avec un certain retard, bien après que se soient constitués les octants inférieurs. La suite des mitoses ne s'effectue plus d'une façon aussi simultanée et l'étage *cd* manifestera longtemps une précocité remarquable de division.

Dans les quatre octants supérieurs les premières parois sont généralement tangentielles et isolent d'emblée le dermatogène (*fig.* 14 et 15). Les



*Meconopsis cambrica* Vig. — Fig. 1 à 30 : Embryogénie. — *ca* et *cb*, cellules apicale et basale; *cc* et *cd*, cellules filles de *ca*; *m* et *ci*, cellules filles de *cb*; *d* et *f*, cellules filles de *m*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *cot*, cotylédon; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe; *s*, suspenseur (G × 245).

segmentations verticales qui s'établissent dans les blastomères sous-épidermiques, puis celles qui partagent les cellules filles obtenues, développent, à partir des éléments voisins de l'axe, le point végétatif. Celui-ci forme parfois une sorte de mamelon épiphysaire d'activité méristématique transitoire; dès l'apparition des cotylédons sa chromophilie à l'hématoxyline est faible. De part et d'autre, les méristèmes cotylédonaires sont plus actifs; on peut suivre, dans les figures 26 et suivantes, l'édification des cotylédons. Ceux-ci proviennent, chez le *Meconopsis*, des quadrants supérieurs, tandis que, chez les *Papaver*, ces derniers blastomères ne fournissent que le mamelon épiphysaire.

Les cloisonnements des octants inférieurs sont à direction verticale; ils séparent extérieurement le dermatogène (*fig.* 12), puis, dans les éléments plus profonds, se différencient le périblème et le plérome. Les divisions qui s'établissent dans les cellules intérieures peuvent être verticales, comme cela se passe chez l'*Hyoscyamus* (*fig.* 20 *à droite*), ou horizontales comme chez l'*Helianthemum* (*fig.* 16, 18 et 20 *à gauche*), genres qui appartiennent au même groupe embryogénique que le *Papaver*. Dans le premier cas, les cloisons donnent naissance, à l'extérieur, aux cellules du périblème et, à l'intérieur, aux premiers éléments de plérome. Dans le second cas, les blastomères supérieurs se segmentent verticalement pour délimiter ces histogènes dont la différenciation sera ainsi retardée d'une génération cellulaire. Quelle que soit la direction initiale du premier cloisonnement sous-épidermique, les quadrants inférieurs et, par conséquent, l'étage *cd*, donneront naissance à l'hypocotyle et aux initiales de l'écorce de la racine embryonnaire (*fig.* 26 à 30).

La cellule *d* prend successivement des parois verticales cruciales (*fig.* 12 et 14). Elle forme la région centrale de la coiffe dont on suit l'édification dans les figures 22 à 30. Enfin, la segmentation, généralement horizontale, plus rarement oblique ou verticale, des blastomères *f*, *n* et *n'* engendre un suspenseur peu développé qui n'offre, semble-t-il, aucun caractère remarquable et qui disparaît peu à peu au stade où s'accroissent, dans l'embryon, les protubérances cotylédonaires.

Ainsi, le *Meconopsis cambrica* suit les lois du mégarchétype V dans la première période embryogénique. Il se rattache, plus étroitement que ne le font le *Papaver* et le *Rœmeria*, à l'archétype de l'*Hyoscyomus niger*, puisque la cellule supérieure de la tétrade, *cc*, les deux quadrants, puis les quatre octants auxquels elle donne successivement naissance, produisent la partie cotylée *sensu lato* et non plus l'épicotyle seulement. Son développement reproduit, dans la première période, celui qui caractérise, dans la seconde, l'*Eschscholtzia californica* et le *Chelidonium majus*. Il est également analogue à celui qui définit l'*Argemone mexicana*, dans la troisième période.

Si l'on fait à son sujet une application du principe des différenciations précoces [(6), (7), (8)] qui énonce qu'un embryon est d'autant plus évolué

que ses blastomères sont différenciés plus tôt, on constate que le *Papaver*, dont la région épiphysaire s'individualise de façon très précoce, apparaît plus évolué que ne l'est le *Meconopsis*, ce qui justifie pleinement la séparation des *Papaver* et des *Meconopsis* en deux genres distincts.

On remarquera, d'autre part, que l'embryogenèse du *Meconopsis* reproduit, dans la première période, les types de développement qui définissent, dans les deuxième et troisième périodes, l'édification embryonnaire de l'*Eschscholtzia*, du *Chelidonium*, du *Dicranostigma* et de l'*Argemone*. Les importantes différences qui font ranger ces quatre genres dans des périodes embryogéniques distinctes et des familles embryogéniques variables ne viennent essentiellement que de la précocité de la différenciation, à partir du zygote, des éléments qui fourniront l'initiale embryonnaire proprement dite. Dans une série évolutive ascendante, le *Meconopsis* devrait ainsi être placé à un niveau plus élevé que l'*Eschscholtzia*, le *Chelidonium* et le *Dicranostigma*; l'*Argemone* présentant des caractères d'évolution encore moins poussée.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) G. BERSILLON, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 11e série, 16, 1955, p. 225.

(2) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 902 et 1119; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 73, 1928, p. 452; *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 979.

(3) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 485 et 203, 1936, p. 678; *Ann. Sc. nat., Bot.*, 10e série, 19, p. 445.

(4) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 720.

(5) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 573.

(6) H. MILNE EDWARD, *Physiologie et Anatomie comparée*, Paris, 1867.

(7) R. SOUÈGES, *La différenciation*, 1er et 2e fascicules, Hermann et Cie, Paris, 1936; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2481.

(8) A. LEBÈGUE, *Ann. Sc. nat., Bot.*, 11e série, 13, 1952, p. 1-160.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Lille*
et *Laboratoire de Botanique*
*du Collège Scientifique Universitaire d'Amiens.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Accumulation et migration du phosphore dans des fragments de tubercules de Carotte cultivés* in vitro. Note (*) de M^lle **Monique Richez**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le phosphore s'accumule rapidement, surtout dans le cambium, en une réserve temporaire, en majeure partie insoluble dans l'acide perchlorique. L'ascension ultérieure vers le cal ne semble pas liée à une polarité de conduction, mais due à l'attraction exercée par les tissus en croissance et surtout au mouvement passif de l'eau.

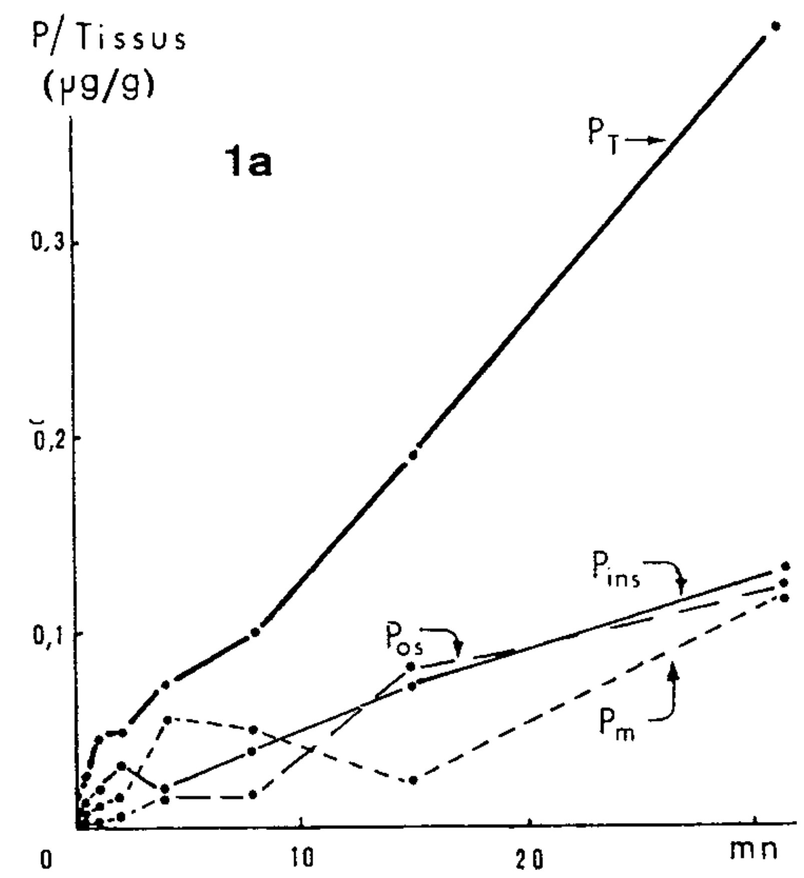
R. Schmitz (1). puis R. Heller (2), étudiant la pénétration du radiophosphore, l'un dans des fragments de tiges de Tabac, l'autre dans des fragments de tubercules de Carotte, constatèrent que le phosphore s'accumulait préférentiellement dans les tissus méristématiques, avant même que la prolifération ne s'installe. R. Heller montrait en outre qu'il s'agissait d'une réserve temporaire repartant vers le cal développé ultérieurement à l'extrémité du fragment ensemencé. La forme sous laquelle ce phosphore était absorbé et accumulé restait à préciser, de même que les causes de sa migration.

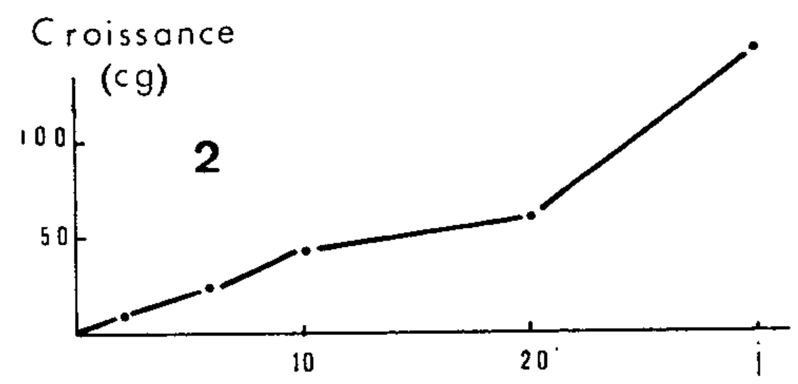
Les expériences relatées ici ont porté, pour la plupart, sur des fragments de tubercules de Carotte, ensemencés (3) la face foliaire au contact d'un milieu de culture (4) marqué au $^{32}P$. Après des temps de contact allant de 15 s à un mois, des fragments étaient prélevés et analysés, globalement ou après séparation des différents tissus : phloème, cambium, xylème, eux-mêmes séparés en trois sections : inférieure, médiane, supérieure.

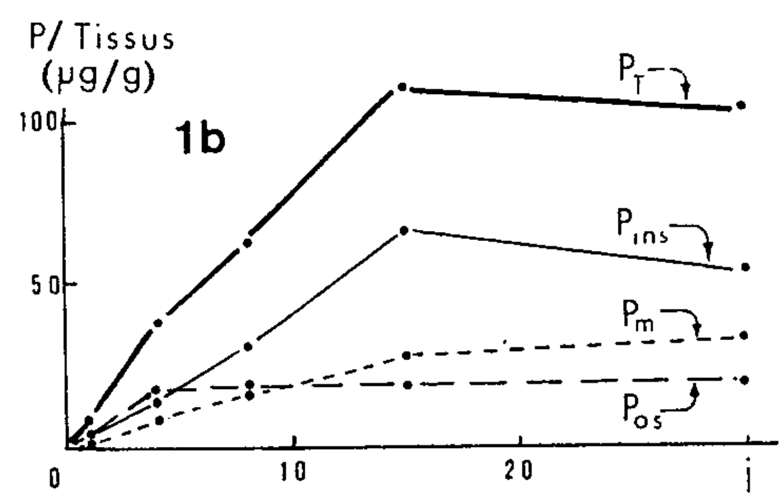
Le broyage des tissus et la défécation par l'acide perchlorique N étaient opérés à 0°. Le résidu insoluble était surtout constitué d'acides nucléiques et de phospholipides. Dans la fraction soluble, le phosphore minéral était séparé de l'organique par formation d'un phosphomolybdate et extraction par l'alcool isobutylique (5); les composés organiques, essentiellement oses-phosphates, nucléotides et quelques esters phosphoriques, pouvaient être séparés par chromatographie sur colonne de Dowex I (6). Ainsi étaient distinguées dans le phosphore total $P_T$ les fractions : $P_m$ (phosphore

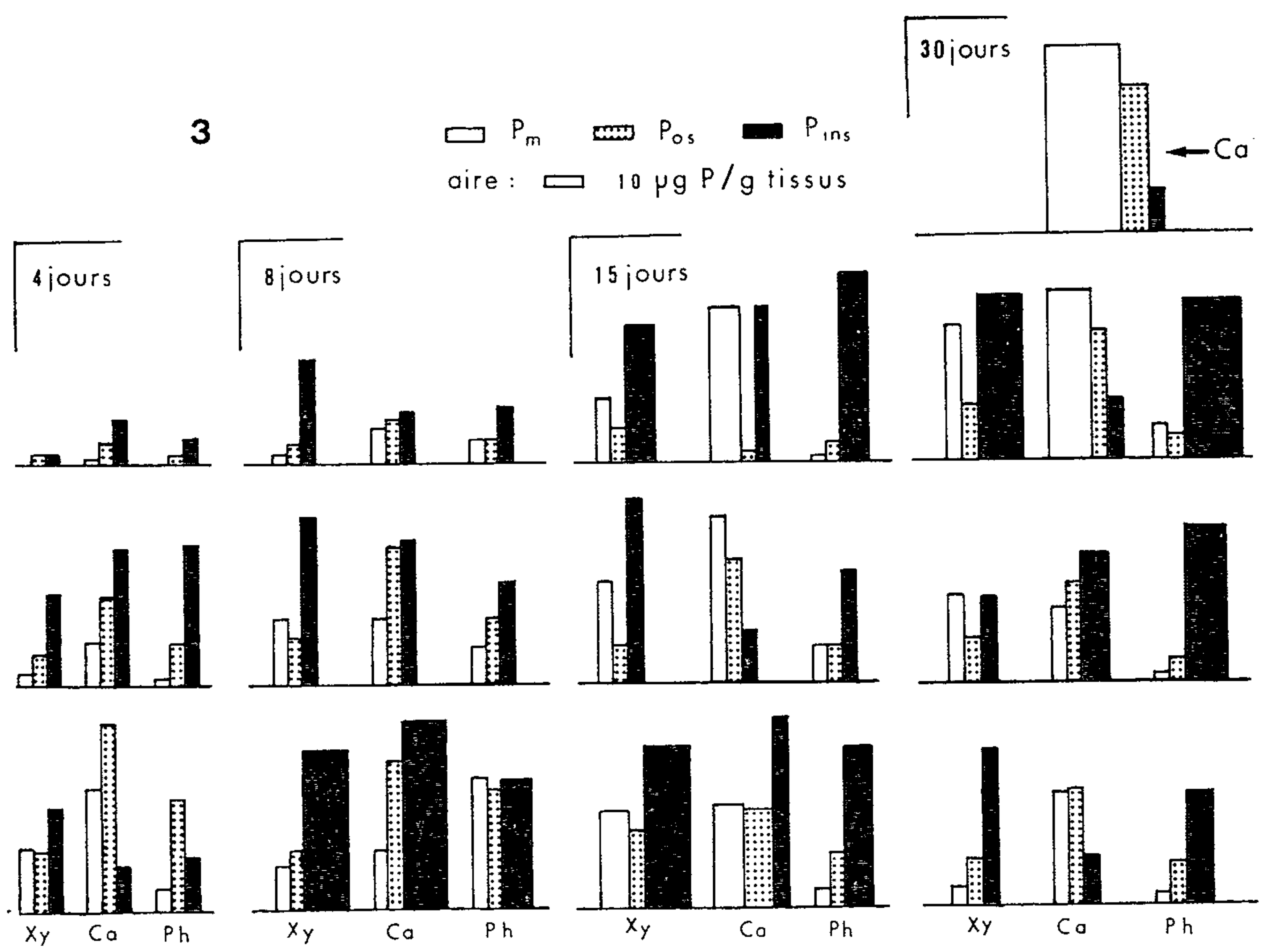
Fig. 1 *a* à 4 *c*.

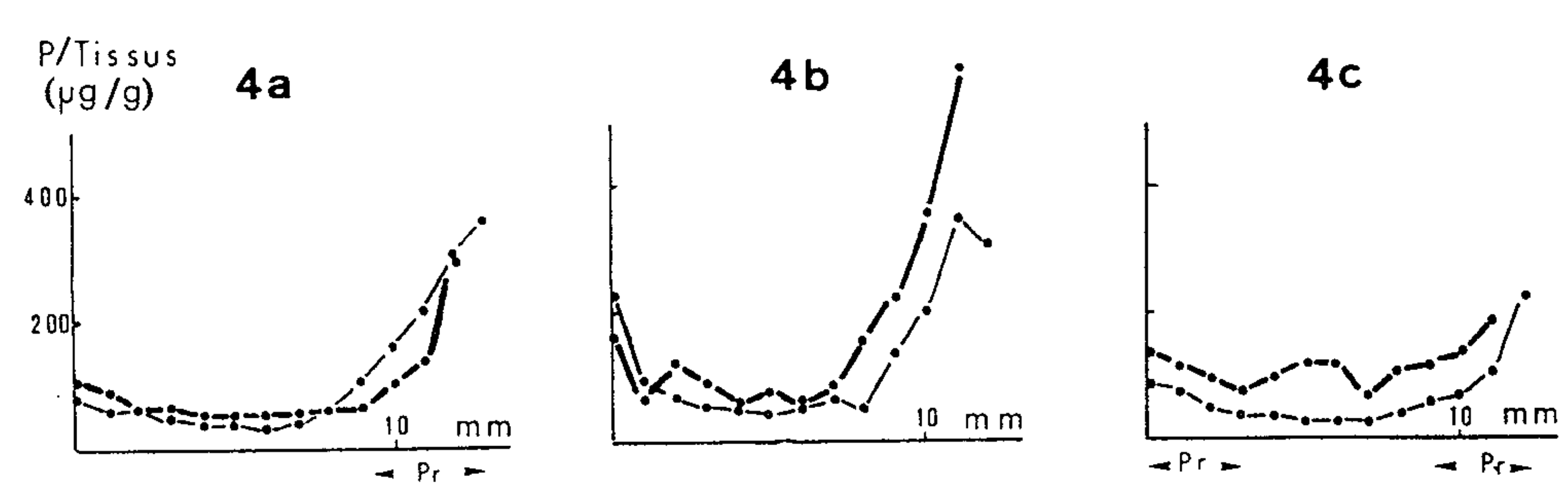
Fragments de tubercules cultivés *in vitro*. — Fig. 1 *a* et 1 *b* : Carotte, évolution des fractions $P_m$, $P_{os}$ et $P_{ins}$ (symboles du texte). — Fig. 2 : Carotte, croissance (poids initial moyen, 150 cg environ). — Fig. 3 : Carotte, évolution de $P_m$, $P_{os}$ et $P_{ins}$ dans le xylème, le cambium et le phloème aux niveaux (*de bas en haut*) inférieur, médian, supérieur et dans le cal. — Fig. 4 : Distribution du phosphore absorbé : 4 *a*, Carotte, face foliaire dans le milieu; 4 *b*, Carotte, ensemencement inverse; 4 *c*, Scorsonère, ensemencement comme 4 *a*; en abscisse : distance à la base; en trait fin, temps de culture de 49 jours (*a* et *b*) et de 33 jours (*c*); en trait fort, de 69 jours (*a* et *b*) et 54 jours (*c*); Pr indique les régions en prolifération.


P/Tissus
(µg/g)
1a
$P_T$
$P_{ins}$
$P_{os}$
$P_m$
0,3
0,2
0,1
0
10
20
mn


Croissance
(cg)
2
100
50
10
20
j


P/Tissus
(µg/g)
1b
$P_T$
$P_{ins}$
$P_m$
$P_{os}$
100
50
0
10
20
j


3
$P_m$ $P_{os}$ $P_{ins}$
aire : 10 µg P/g tissus
30 jours
Ca
4 jours
8 jours
15 jours
Xy Ca Ph


P/Tissus
(µg/g)
4a
4b
4c
400
200
10 mm
Pr

minéral), $P_{os}$ (phosphore organique soluble), $P_{ins}$ (phosphore organique insoluble).

1. L'intégration du phosphore en des formes organiques se produit très rapidement (*fig.* 1 *a*) et intéresse dès la 15e seconde 40 à 50 % du phosphore absorbé. Elle se fait surtout sous forme $P_{ins}$, le $P_{os}$, plus lentement formé, ne devenant important que vers la 15e minute. Cette intégration est même plus rapide que l'absorption du phosphore, d'autant plus que celle-ci marque un léger ralentissement après la 2e minute (inflexion sur la courbe $P_T$). Il en résulte une baisse temporaire de la concentration en phosphore minéral, baisse retrouvée dans tous nos essais.

Après ces incidents d'installation, les courbes traduisant l'évolution des diverses fractions montent régulièrement (*fig.* 1 *b*) jusqu'à un palier, atteint dès le 4e jour pour $P_{os}$ plus tardivement pour $P_T$, $P_{ins}$ et $P_m$. Si pour ces derniers le palier peut être dû à l'épuisement du milieu [2], au 4e jour ce facteur est négligeable et le palier atteint par $P_{os}$ traduit une limite pour la concentration moyenne des composés de cette fraction, dont la synthèse ne s'effectue plus que proportionnellement à la formation de nouveaux tissus.

2. Tandis que la croissance s'installe (*fig.* 2), le phosphore, accumulé surtout dans le cambium au début de la culture, repart ensuite vers le cal (*fig.* 3), ce qui confirme les résultats de R. Heller [2].

La mise en réserve s'effectue principalement sous forme $P_{ins}$ très importante dans le cambium le 8e jour, un peu moins dans le xylème et le phloème, et disparaissant en grande partie de ces tissus au bout d'un mois, pour réapparaître abondamment dans la partie supérieure du fragment. Accessoirement, $P_m$ et $P_{os}$ servent aussi de réserves temporaires, surtout dans le cambium et le xylème.

Autres particularités, $P_{os}$ tend à s'égaliser à l'intérieur du fragment (cal excepté), quels que soient le tissu et le niveau envisagés, ce qui est à rapprocher de l'existence du palier précoce signalé plus haut; $P_m$ est toujours à faible concentration dans le phloème, alors qu'il s'accumule à des valeurs considérables en fin d'expérience dans les niveaux supérieurs, provenant non seulement d'une redistribution du phosphore absorbé, mais directement du milieu de culture.

3. Trois causes de migration peuvent être *a priori* envisagées : entraînement par le courant d'eau qui vient de la base, polarité de conduction, comparable à celle invoquée pour les substances de croissance [3], attraction par les tissus en voie de développement.

Or, si nous comparons la répartition du phosphore dans les fragments de tubercules de Carotte dont certains ont leur face foliaire en contact du milieu de culture (*fig.* 4 *a*) et d'autres leur face radicale (*fig.* 4 *b*), nous observons, dans les deux cas, une accumulation semblable à la partie

supérieure. Ceci écarte l'hypothèse d'une polarité naturelle de conduction et rejoint les conclusions obtenues par Launay sur différents matériels (7). Aucune croissance n'intervenant dans le deuxième cas, nous ne pouvons qu'invoquer la montée de l'eau comme cause motrice.

Si nous ensemençons des fragments de tubercules de Topinambour sur milieu avec ou sans auxine, nous ne constatons jamais aucune ascension des composés phosphorés, ce qui est sans doute à rapprocher de ce que les systèmes conducteurs, contrairement au cas précédent, ne sont pas orientés perpendiculairement au milieu.

Enfin, dans des fragments de Scorsonère, ensemencés la face foliaire en contact du milieu de culture (*fig.* 4 *c*), la répartition du phosphore est sensiblement parallèle à la prolifération des tissus qui se manifeste aux deux extrémités. Ainsi l'influence de l'attraction exercée par les tissus en croissance est-elle, elle aussi, mise en évidence.

De ces conclusions, nous retiendrons surtout que la mise en réserve temporaire et rapide du phosphore dans les tissus secondaires, et en particulier le cambium, des fragments de tubercules de Carotte s'effectue sous forme de composés organiques, insolubles dans l'acide perchlorique : c'est là une forme de réserve assez inattendue. Enfin, la migration semblerait due à l'appel des tissus en voie de prolifération et surtout aux mouvements passifs de l'eau, sans qu'une polarité de conduction soit à invoquer.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) R. Y. SCHMITZ, *Thèse*, Wisconsin, 1951 (cité par R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, 1959).
(2) R. HELLER, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 105-125.
(3) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959.
(4) R. HELLER, *Ann. Sc. Nat. Bot. Biol. Vég.*, 14, 1953, p. 1-223.
(5) G. DUCET et G. VANDEWALLE, *Ann. Physiol. Vég.*, 2, 1959, p. 199-206.
(6) G. DUCET et I. MENCL, *Ann. Agron.*, II *bis*, 1957, p. 17-31.
(7) J.-C. LAUNAY, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Nutrition minérale, Faculté des Sciences de Paris.*)

PROTISTOLOGIE. — *Culture de* Trypanosoma gambiense (*Dutton*, 1902). *Rôle du calcium : remarquable tolérance des souches à des concentrations élevées.* Note (*) de M. **Raymond Sardou**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans nos deux Notes précédentes ([1]), nous avons montré :

— d'une part, que la concentration optimale des milieux en sodium était très différente de celle du milieu intérieur humain;

— d'autre part, que les souches résistaient à des concentrations de potassium qu'on pouvait considérer comme toxiques, par référence à la kaliémie physiologique humaine (doses de potassium expérimentées 60 fois plus fortes).

Poursuivant nos recherches sur le rôle des cations d'éléments minéraux légers vis-à-vis des cultures de *Trypanosoma gambiense*, dans les mêmes conditions techniques déjà décrites, nous étudions ici le rôle du calcium.

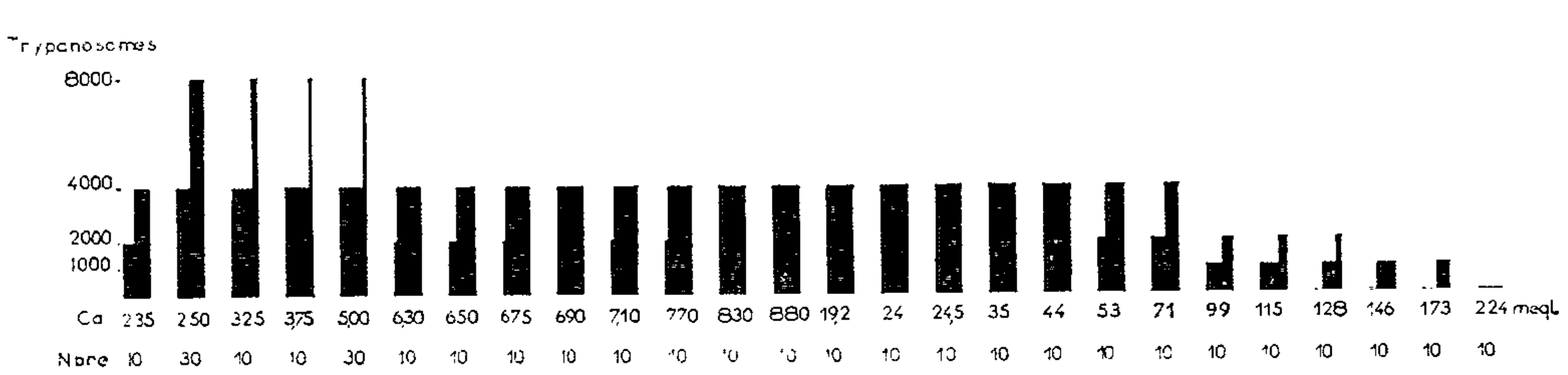
Comme précédemment, nous nous sommes attaché à faire varier un seul facteur (ici le calcium), dans le milieu de culture employé, en maintenant fixe, avec la plus grande rigueur possible, les autres composants de ce milieu. En l'occurrence, nous avons fait varier la concentration du calcium depuis 2 méquiv/l jusqu'à plus de 200 méquiv/l, en présence de sodium à 240 méquiv/l (dose trouvée optimale dans notre Note n° 1 de la présente série) et de potassium à 3 méquiv/l.

Nous avons effectué 300 expériences, correspondant à une trentaine de séries, groupées par 10 ou un multiple de 10, soit :

— 24 séries de 10 expériences chacune;

— 2 séries de 30 expériences chacune.

Nous résumons dans les histogrammes ci-joints l'essentiel de ces essais.




De l'examen des résultats et dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placé, il ressort :

— que *Trypanosoma gambiense* pousse de façon optimale pour des concentrations en calcium voisines de la moitié de la calcémie humaine normale;

— mais qu'il pousse presque aussi bien pour des doses de calcium voisines de la calcémie humaine normale;

— qu'il pousse très correctement pour des doses de calcium allant jusqu'à 10 fois le taux humain normal (soit environ 50 méquiv/l);

— que les cultures résistent ensuite à des concentrations en calcium s'élevant jusque vers 130 méquiv/l;

— qu'après un net affaiblissement des cultures entre 130 et 175 méquiv/l de calcium, on constate que *Trypanosoma gambiense* est tué pour une concentration en calcium de plus de 200 méquiv/l.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4533 et 258, 1964, p. 1322.

(*Centre d'Hémotypologie du C. N. R. S.,*
*Hôpital Purpan, Toulouse.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Chimères xénoplastiques entre les Urodèles,* Pleurodeles waltlii *Michah. et* Triturus alpestris *Laur.* Note (*) de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Étienne Wolff.

La soudure de deux hémi-embryons complémentaires, au stade du bourgeon caudal, a permis de réaliser des chimères viables entre deux genres différents chez les Urodèles.

La greffe embryonnaire chez les Amphibiens permet d'obtenir l'association ou parabiose entre deux germes. Plus audacieuse est la soudure, non plus de deux embryons entiers mais de la moitié antérieure d'un germe avec la moitié postérieure d'un autre germe. Par une telle intervention on réalise une chimère qui sera homoplastique, hétéroplastique ou xénoplastique selon que les hémi-parties associées proviennent de germes de la même espèce, d'espèces voisines ou de genres différents, voire de groupes zoologiques plus éloignés.

Les chimères hétéroplastiques, tentées chez les Anoures par Born (1897) (1) mais surtout par Harrison (1908) (2) et Stone (1934) (3), atteignaient difficilement la métamorphose. De même chez les Urodèles, les chimères réalisées par Stone entre *Amblystoma punctatum* et *Amblystoma tigrinum* sont peu viables, par contre Rutz (1948) (4) a obtenu des chimères entre *Triturus alpestris* et *Triturus helveticus* qui réussirent dans quelques cas à dépasser la métamorphose. Les combinaisons tentées entre Anoures et Urodèles sont rapidement létales; le développement ne dépasse pas le stade de la résorption du vitellus.

Dans le cas présent un hémi-embryon de *Pleurodeles waltlii* est associé à un hémi-embryon de *Triturus alpestris.* Le stade opératoire correspond au bourgeon caudal qui couvre la période de développement depuis la fin de la neurula jusqu'à la réponse musculaire. Les opérations sont réalisées selon les techniques habituelles de l'embryologie expérimentale des Amphibiens. Une section transversale au niveau de la région pronéphrétique isole une hémi-partie antérieure d'une hémi-partie postérieure. Considérant les deux espèces en présence, il est possible de réaliser les deux combinaisons suivantes : la région antérieure de Pleurodèle associée à la région postérieure de Triton alpestre (chimère Pl-alp) ou la région antérieure de Triton alpestre associée à la région postérieure de Pleurodèle (chimère alp-Pl).

Cette technique de recombinaisons a permis de réaliser sans difficulté des chimères homologues à partir d'embryons normaux ou aneuploïdes de Pleurodèle. La soudure se fait parfaitement et les recombinaisons homologues issues de germes normaux atteignent l'état adulte dans les conditions normales. Une telle technique constituerait un moyen commode

pour étudier le développement d'une partie d'embryon dans le cas de germes hypomorphes obtenus par traitements physiques ou chimiques. Elle a d'ailleurs été employée par Church (1956) (5) chez l'Axolotl et par Volpe (1963) (6) chez la Grenouille léopard pour aborder des problèmes de pigmentation et par Hamilton (1963) (7) pour étudier les possibilités de survie d'embryons haploïdes de Xénope.

L'obtention de chimères xénoplastiques viables est plus aléatoire. Nous avons cependant élevé au-delà du cinquième mois de la vie larvaire 14 recombinaisons qui se répartissent de la façon suivante :

— 9 chimères Pl-alp dont 4, actuellement en vie sont âgées de 11 mois; la métamorphose est terminée depuis 4 mois (*fig.* 1, 2, 3 et 4);

— 5 chimères alp-Pl dont 2, encore en vie, sont âgées de 11 mois; la métamorphose est terminée depuis 5 mois (*fig.* 5 et 6).

Les chimères Pl-alp ont une longueur moyenne de 64 mm correspondant à la taille des Tritons alpestres du même âge. Les chimères alp-Pl ont sensiblement la même dimension alors que les Pleurodèles témoins mesurent en moyenne 130 mm. La croissance des chimères serait donc sous la dépendance de la plus petite espèce dans la combinaison, en l'occurrence *Triturus alpestris*.

Dans tous les cas la métamorphose est plus tardive que la normale; elle est rigoureusement synchrone pour chacune des deux hémi-larves. Cette période constitue pour les chimères une phase critique durant laquelle la mortalité est élevée; les animaux cessent de s'alimenter, deviennent cachectiques ou présentent des plages de nécrose qui entraînent rapidement la létalité.

L'étude anatomique de ces chimères xénoplastiques est en cours de même que la réalisation de nouvelles associations à partir d'autres espèces d'Urodèles. Les résultats actuels laissent supposer une viabilité plus grande et par conséquent une tolérance plus étendue dans certains types de recombinaisons. Il se trouve posé dès à présent de nombreux problèmes de régulations organiques, de comportement des chimères, mais surtout de tolérance entre animaux appartenant à des genres différents.

### Explication des Figures.

Fig. 1. — Chimère antéro-postérieure, Pleurodèle-Triton alpestre (Pl-alp) avant la métamorphose. La partie Pleurodèle comprend la tête et les membres antérieurs.

Fig. 2. — Même animal métamorphosé, 4 mois plus tard.

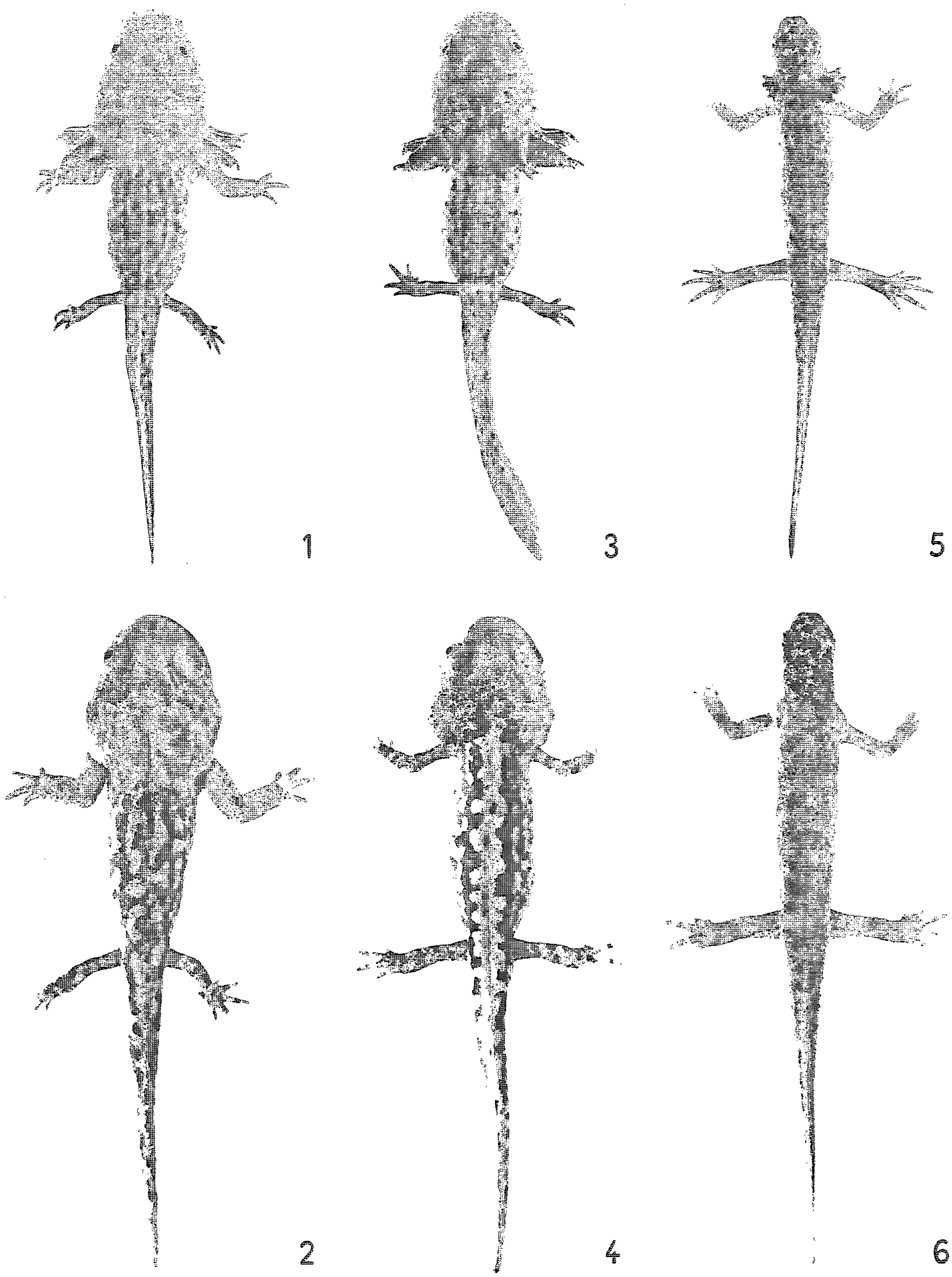
Fig. 3. — Chimère Pl-alp dont la partie Pleurodèle ne comprend que la tête.

Fig. 4. — Même animal métamorphosé, âgé de 10 mois.

Fig. 5. — Chimère antéro-postérieure, Triton alpestre-Pleurodèle (alp-Pl) proche de la métamorphose; la partie Triton alpestre ne comprend que la tête. Comparer avec la figure 3 qui pourrait être la chimère réciproque.

Fig. 6. — Même chimère alp-Pl après la métamorphose, âgée de 10 mois. Comparer avec la figure 5 qui pourrait être la chimère réciproque.

Toutes les figures sont à la même échelle. Les chimères à l'état larvaire (*fig.* 1, 3 et 5) mesurent 51 mm; les chimères métamorphosées (*fig.* 2, 4 et 6) mesurent 61 mm.


1
3
5
2
4
6

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) G. BORN, *Roux'Arch. Entw.*, 4, 1897, p. 349-465 et 517-623.
(2) R. G. HARRISON, *Anat. Rec.*, 2, 1908, p. 385.
(3) L. S. STONE, *Proc. Exptl. Biol. Med.*, 31, 1934, p. 1084-1086.
(4) H. RUTZ, *Rev. suisse Zool.*, 55, 1948, p. 623-674.
(5) G. CHURCH, *J. Morphol.*, 96, 1955, p. 565-577.
(6) E. P. VOLPE, *Develop. Biol.*, 8, 1963, p. 205-221.
(7) L. HAMILTON, *J. Embryol. exp. Morph.*, 11, 1963, p. 267-278.

*(Laboratoire de Biologie animale II de la Faculté des Sciences de Paris.)*

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'attraction des cellules germinales primordiales par la jeune région gonadique chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Régis Dubois**, présentée par M. Étienne Wolff.

Il est possible de reproduire *in vitro*, et indépendamment du système circulatoire du blastoderme, chez l'embryon de Poulet, la colonisation des futures ébauches gonadiques par les cellules germinales primordiales du croissant germinal : l'intégrité de l'organisme n'est pas indispensable à la mise en place du tissu germinal dans les territoires sexuels présomptifs.

Les travaux de D. Simon (1) ont apporté une réponse décisive aux problèmes de la localisation et du transport par la voie sanguine des cellules germinales primordiales (C. G. P.) chez les Oiseaux. Par contre, nous ne savons pas comment les gonocytes, qui se trouvent primitivement dans le feuillet endoblastique, pénètrent ensuite dans les îlots sanguins du système vasculaire en formation. De même, nous ignorons tout du mécanisme qui préside à l'installation des éléments germinaux dans les tissus gonadiques présomptifs.

*Quel est le déterminisme de la colonisation des futures ébauches gonadiques par les cellules germinales primordiales chez l'embryon de Poulet ?* V. Dantchakoff (2) pensait, à ce sujet, que les gonocytes étaient passivement retenus au niveau des épithéliums germinatifs par une disposition particulière du réseau vasculaire. Mais la compétence exclusive des territoires sexuels présomptifs à fixer les cellules germinales, mise en évidence par les expériences de D. Simon (1), suggère plutôt l'hypothèse d'un phénomène d'ordre chimiotactique.

Afin d'éprouver l'effet attractif de l'épithélium germinatif sur les C. G. P., nous avons associé *in vitro* une jeune région gonadique préalablement stérilisée et des fragments de croissants germinaux fertiles : disposées à proximité d'un épithélium germinatif très jeune, et indépendamment de

EXPLICATION DES FIGURES.

(Les flèches courtes indiquent les gonocytes.)

Fig. 1. — Cellule germinale située dans le feuillet épiblastique du croissant germinal. (G × 450.)

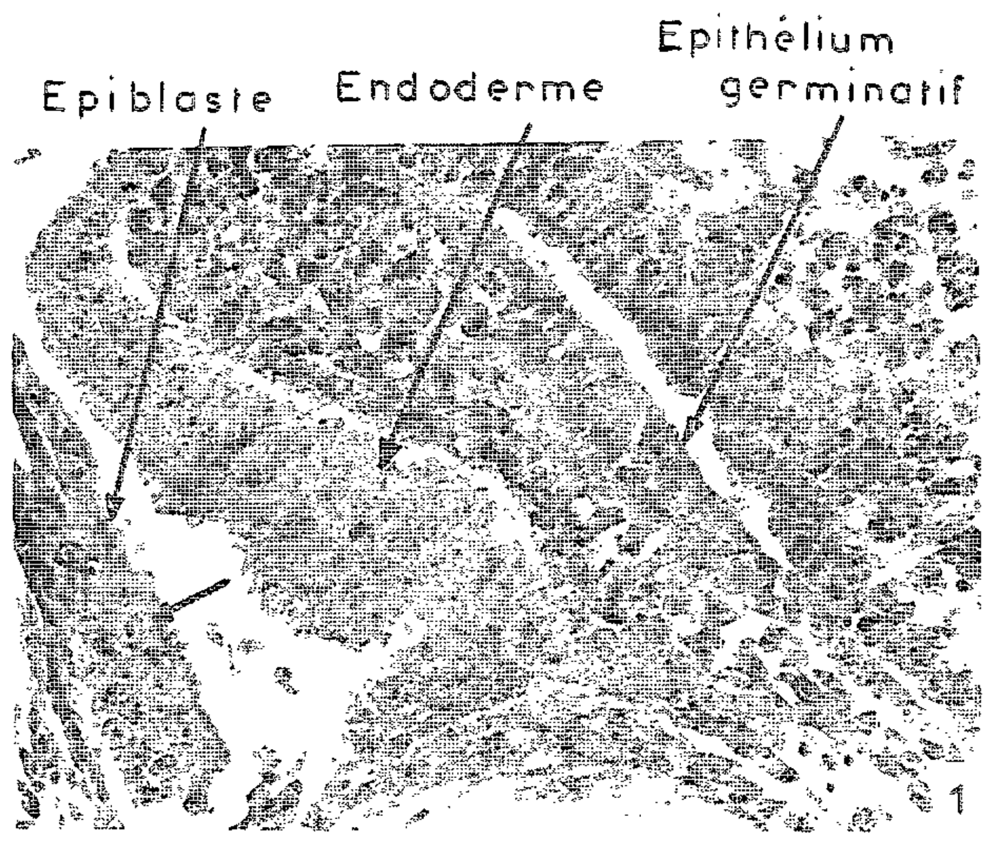
Fig. 2. — Gonocyte ayant presque franchi l'endoderme de l'embryon; deux cellules germinales sont déjà installées dans l'épithélium germinatif de l'hôte stérilisé. (G × 450.)

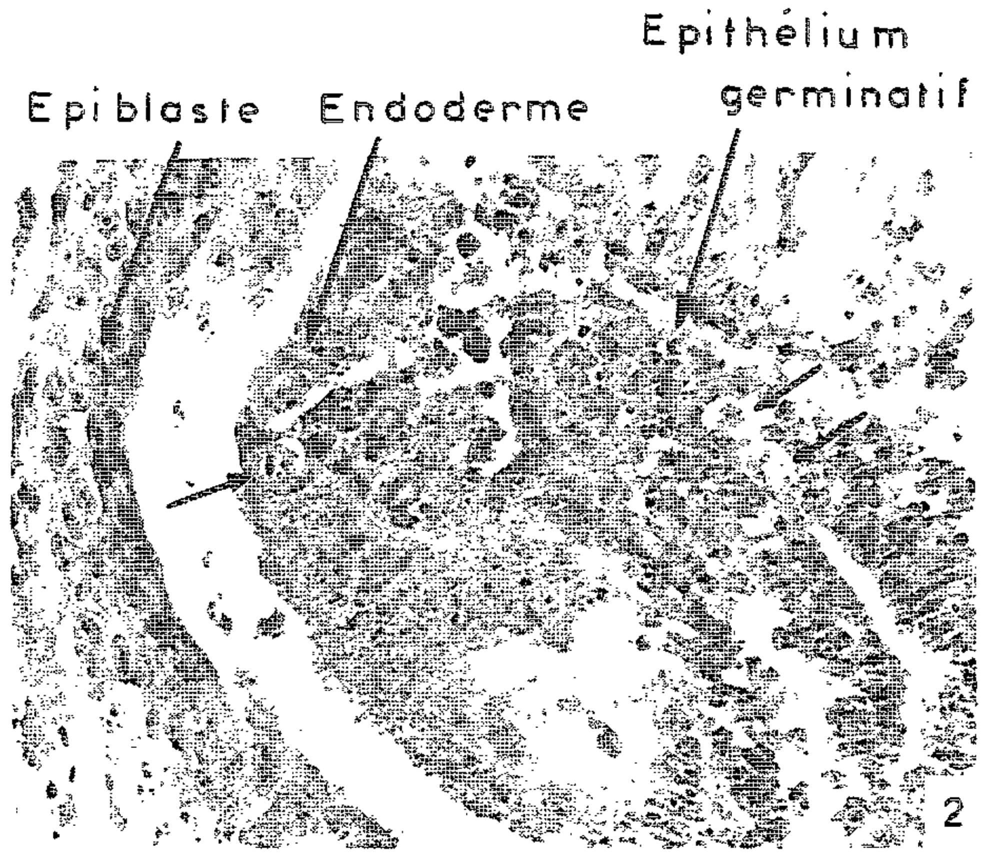
Fig. 3. — Cellules germinales se libérant des feuillets du croissant germinal. (G × 450.)

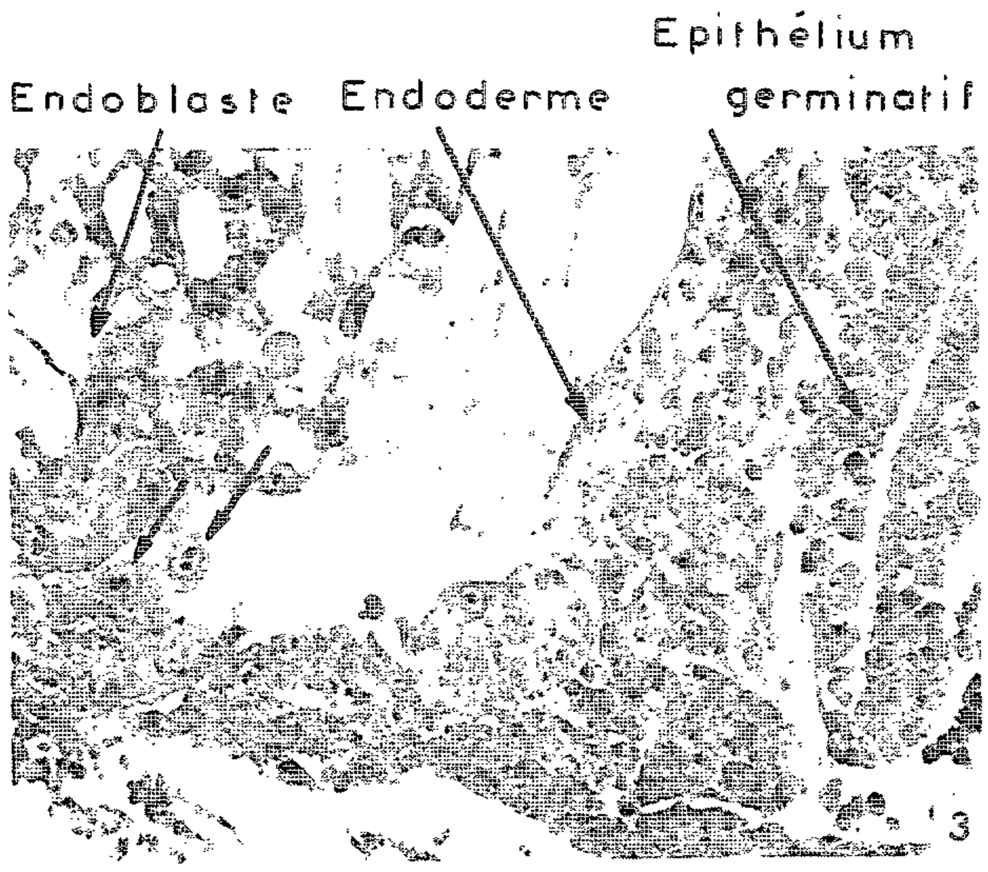
Fig. 4. — Cellules germinales en migration entre le croissant germinal et la région gonadique associée. Remarquer le cytoplasme amœboïde de l'une d'elles. (G × 450.)

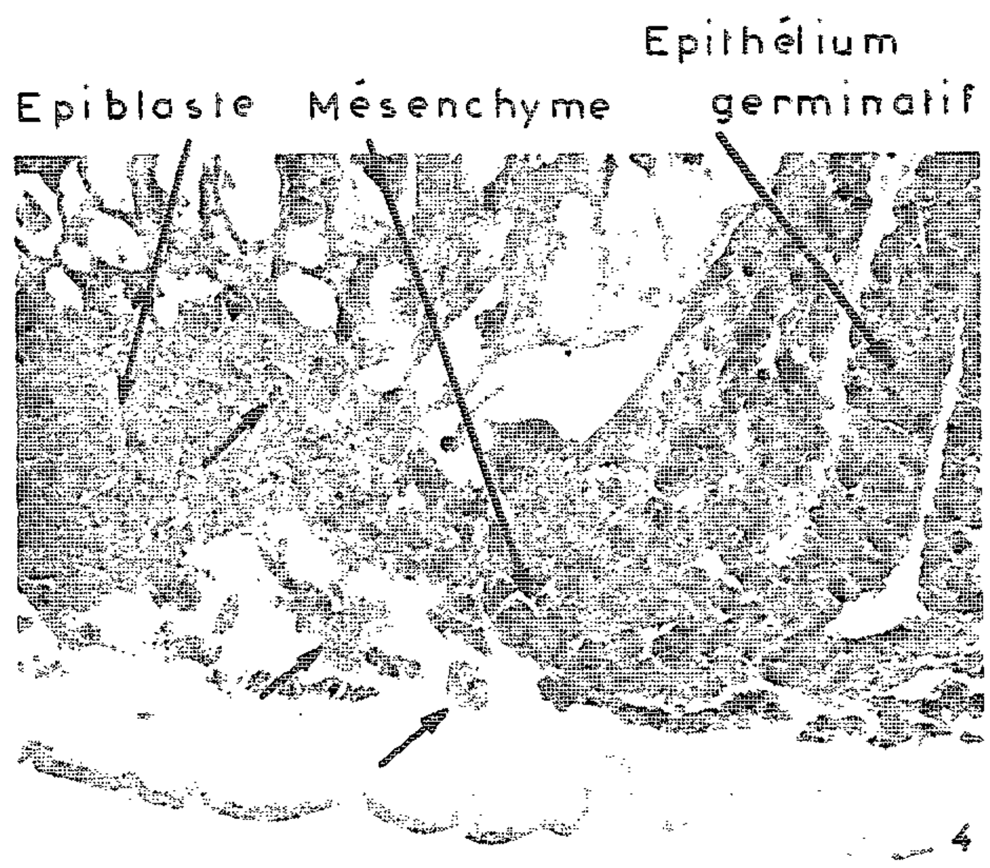
Fig. 5. — Deux gonocytes situés dans le mésenchyme, contre l'épithélium germinatif stérile. (G × 570.)

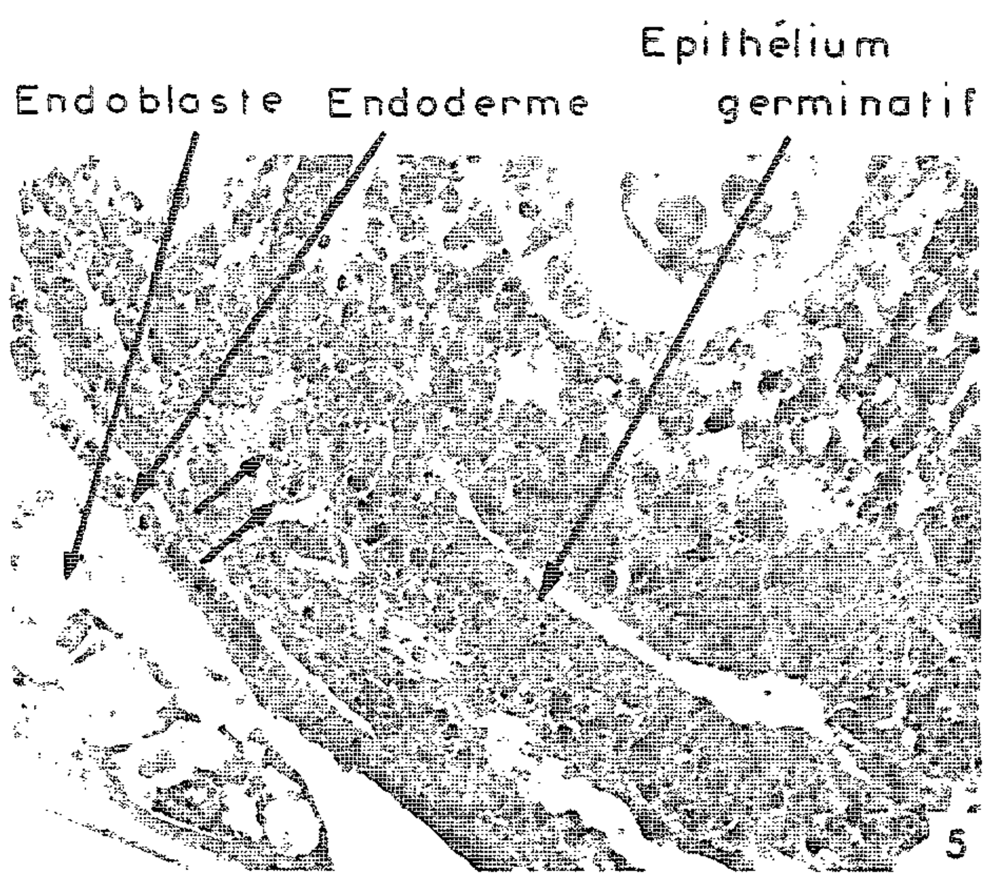
Fig. 6. — Cellules germinales installées dans l'épithélium germinatif d'un embryon préalablement stérilisé. (G × 480.)

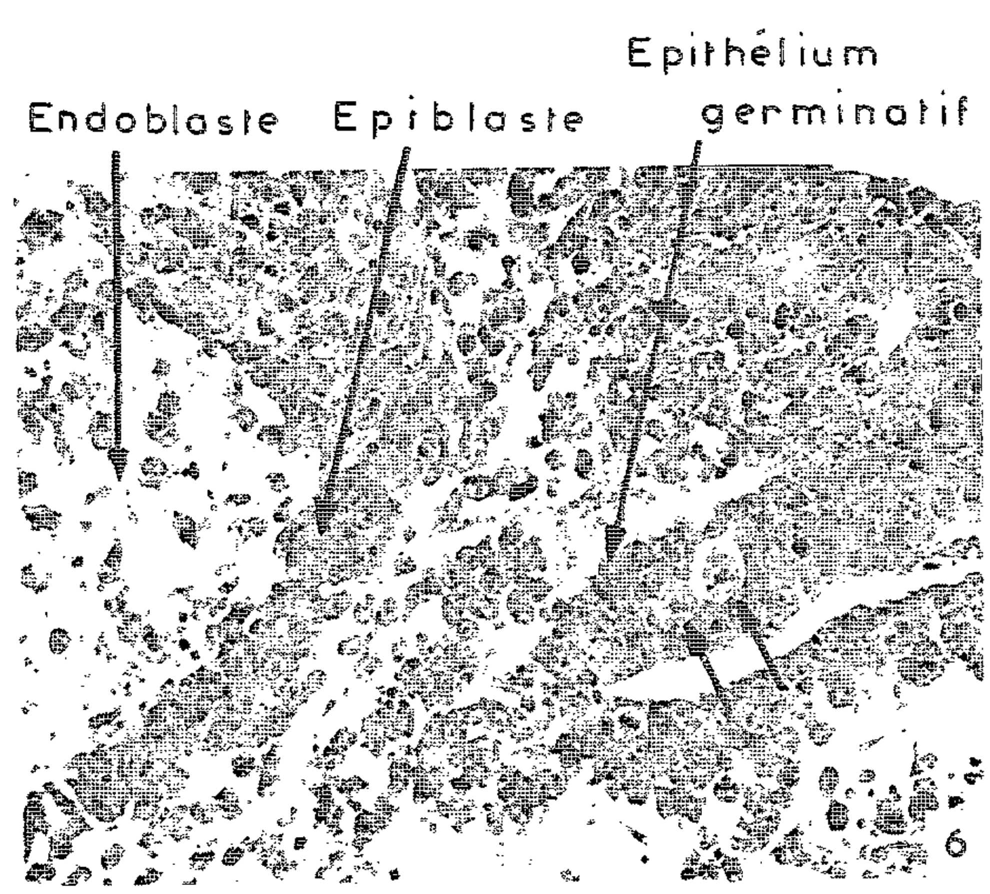

Epiblaste
Endoderme
Epithélium germinatif
1


Epiblaste
Endoderme
Epithélium germinatif
2


Endoblaste
Endoderme
Epithélium germinatif
3


Epiblaste
Mésenchyme
Epithélium germinatif
4


Endoblaste
Endoderme
Epithélium germinatif
5


Endoblaste
Epiblaste
Epithélium germinatif
6

tout réseau sanguin, les C. G. P. quitteront-elles activement les feuillets du croissant germinal pour migrer vers les ébauches sexuelles et les coloniser ?

Les expériences ont été faites sur l'embryon de Poulet de la race Leghorn blanche. Les embryons sont stérilisés précocement *in vitro* selon la technique de D. Simon ([1]), ou *in ovo* selon la technique de Ét. Wolff ([3]) par la méthode d'une double irradiation du croissant germinal (R. Dubois) ([4]). Dans nos cultures, nous utilisons le milieu de Wolff et Haffen ([5]), enrichi par du sérum de Poulain. La plupart font intervenir la technique du repli de membrane vitelline (Ét. Wolff) ([6]). Les explants sont fixés au mélange de « Bouin » et les coupes de 5 à 7 μ sont colorées à l'hématoxyline-éosine.

La région gonadique d'un blastoderme précocement stérilisé et ayant différencié 25 à 35 paires de somites est disséquée et associée *in vitro* à des fragments de croissants germinaux d'embryons de 10 à 12 paires somitales. Les temps de culture varient de 15 à 48 h.

1. *Observations histologiques.* — Lorsque le croissant germinal est cultivé *seul*, on observe les cellules germinales dans l'endoblaste, mais surtout dans les systèmes lacunaires mésoblastiques où elles se divisent plus ou moins activement et s'agglutinent sans essaimer. Par contre, des cellules germinales *en migration* sont observées dans les cas d'associations expérimentales; on les trouve alors dans des formations variées, leurs différentes positions atypiques soulignant les voies d'invasion qu'elles empruntent pour coloniser l'explant gonadique mis à leur disposition.

Les figures de la planche annexe illustrent les cas où il nous a été permis de les déceler le plus fréquemment :

— elles traversent l'épiblaste du croissant germinal (*fig.* 1), gagnent l'assise endodermique de l'embryon qu'elles transgressent en certains endroits (*fig.* 2);

— souvent, dans leurs déplacements orientés, elles tirent parti des zones de moindre résistance, des lacunes, des brèches; se détachant de la masse endoblastique (*fig.* 3), elles progressent vers l'explant gonadique proche à la faveur des trames mésenchymateuses ou des surfaces membraneuses, montrant alors un cytoplasme amœboïde bien visible (*fig.* 4); elles pénètrent finalement au niveau de l'épithélium germinatif en s'infiltrant dans les tissus somatiques du mésenchyme avoisinant (*fig.* 5); il arrive qu'elles s'engagent dans la région gonadique de l'hôte par cette voie relativement facile que représente la mince fente (reliquat de cavité cœlomique) que limite le repli de l'épithélium germinatif;

— enfin, elles s'installent dans l'épithélium germinatif lui-même (*fig.* 2 et 6).

2. *Résultats numériques.* — Nous avons entrepris le dénombrement des gonocytes dans les régions gonadiques des blastodermes stérilisés.

| Nombre de gonocytes dans l'épithélium germinatif. | dans la région gonadique. | total. | Nombre d'embryons. |
|---|---|---|---|
| *Témoins (cultivés seuls).* | | | |
| 0 (stériles) | – | 0 | 13 |
| 1 | – | 2 | 2 |
| 2 | – | 4 | 2 |
| 3 | – | 6 | 2 |
| 4 | – | 4 | 1 |
| 5 | – | 5 | 1 |
| 6 | – | 6 | 1 |
| | | 27 | 22 |
| | | *Nombre moyen :* | 1,2 |
| *Expérimentés (cultivés avec croissant germinal).* | | | |
| 0 | 3 | 3 | 1 |
| 0 | 3 | 3 | 1 |
| 3 | 2 | 5 | 1 |
| 3 | 3 | 6 | 1 |
| 0 (nécroses) | 10 | 10 | 1 |
| 5 | 8 | 13 | 1 |
| 4 | 10 | 14 | 1 |
| 6 | 10 | 16 | 1 |
| 7 | 9 | 16 | 1 |
| 18 | 1 | 19 | 1 |
| 5 | 16 | 21 | 1 |
| 6 | 16 | 22 | 1 |
| 6 | 18 | 24 | 1 |
| 18 | 6 | 24 | 1 |
| 18 | 10 | 28 | 1 |
| 40 | 0 | 40 | 1 |
| 41 | 12 | 53 | 1 |
| 79 | 23 | 102 | 1 |
| 114 | 31 | 145 | 1 |
| 373 | 191 | 564 | 19 |
| *Nombre moyen :* 19,6 | | *Nombre moyen :* 29,6 | |

Les preuves histologiques de la migration des C. G. P. d'origine exogène, et celles de leur pénétration dans les épithéliums germinatifs de l'hôte précocement stérilisé, se trouvent amplement confirmées et même renforcées par ces résultats numériques.

Ces expériences nous permettent de réfuter l'hypothèse selon laquelle, chez l'embryon de Poulet, les cellules germinales primordiales seraient passivement retenues au niveau de la région gonadique par un effet mécanique dû à la disposition particulière du réseau vasculaire qui agirait à la façon d'un filtre.

Tout se passe au contraire comme si les cellules germinales trouvaient leur lieu de destination à la faveur d'une substance attractive spécifique élaborée par les épithéliums germinatifs. Les résultats d'expériences

actuellement en cours apportent de nouvelles preuves à l'appui de cette dernière interprétation; ils feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) D. Simon, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 49, 1960, p. 93-176.

(2) V. Dantchakoff, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 39, 1950, p. 367-394.

(3) Ét. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Embryol.*, 22, 1936, p. 1-382.

(4) R. Dubois, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 51, 1962, p. 85-94.

(5) Ét. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.

(6) Ét. Wolff, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.

*(Institut d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)*

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Individualisation de noyaux d'excitabilité phasique ou tonique dans le thalamus.* Note (*) de M. **Jean Calvet**, Mme **Marie-Christine Calvet** et M. **Jean Scherrer**, présentée par M. Alfred Fessard.

Les réponses électriques de noyaux thalamiques ont été enregistrées lors de leur stimulation directe. En comparant les réponses obtenues au niveau de différents noyaux du thalamus, il est apparu que certains d'entre eux, tels que le ventro-postéro-latéral, répondent « coup pour coup » aux stimulus électriques : ce sont des noyaux d'excitabilité phasique. D'autres noyaux, en particulier le ventral antérieur, répondent préférentiellement à un train de stimulus : ce sont des noyaux d'excitabilité tonique, sensibles à la sommation.

Les modalités des réponses corticales à la stimulation répétitive de structures thalamiques sont connues depuis Dempsey et Morison (1942) [1]. Leur mécanisme a été discuté par plusieurs auteurs, [*voir* Li, Cullen et Jasper, 1956 [2]; Bishop, Clare et Landau, 1961 [3] Spencer et Brookhart, 1961 [4]]. Afin de le préciser, il a semblé intéressant d'enregistrer *l'activité électrique d'un noyau thalamique* dit *recrutant* durant sa stimulation directe.

L'activité électrique du noyau a été recueillie entre deux microélectrodes d'argent, placées dans un même alignement vertical, isolées sauf à leur extrémité où leur diamètre est de quelques microns. La distance entre les deux pointes est d'environ 150 μ. Un tel dispositif permet de dériver simultanément les activités unitaires rapides et les phénomènes lents, du type potentiel post-synaptique. La stimulation est réalisée par une électrode bipolaire dont les deux conducteurs sont isolés jusqu'à leur extrémité; leurs deux extrémités sont situées à un même niveau horizontal. La mise en place des deux couples d'électrodes a été effectuée de façon stéréotaxique, l'électrode stimulatrice étant contiguë à la détectrice.

Les expériences ont été pratiquées sur le Chat adulte, initialement anesthésié à l'éther, puis immobilisé sous flaxédil, les régions de fixation de la préparation étant infiltrées à la procaïne. Le noyau ventral antérieur (VA), particulièrement étudié en tant que noyau recrutant, a été comparé à un noyau spécifique, le ventro-postéro-latéral (VPL).

Les phénomènes observés ont été enregistrés sur oscillographe cathodique et sur bande magnétique. En plus de l'activité thalamique, on a systématiquement recueilli les phénomènes électro-corticaux concomitants.

*Résultats.* — Les résultats obtenus ont dépassé le problème des réponses recrutantes, car on a pu mettre en évidence deux types de noyaux thalamiques. Le fait est particulièrement patent pour la stimulation répétitive.

La *tétanisation* du VPL à 70 par seconde provoque une succession de bouffées de « spikes » (*fig.* 1, A). Une bouffée suit chacun des stimulus. Elle est comparable à celle obtenue pour un choc isolé. Lors de la stimulation du VA, à moins d'avoir recours à des chocs de très forte intensité, le début de la tétanisation est inefficace (*fig.* 1, B). Ce n'est qu'après une dizaine de stimulus que les premiers « spikes » apparaissent; leur nombre

croît et constitue rapidement une décharge continue non modulée par les chocs.

L'application d'un *choc isolé,* d'intensité comparable à celle des stimulus utilisés précédemment, permet de préciser les caractères de la réponse du VPL (*fig.* 1, C). Celle-ci survient, après une latence de l'ordre d'une milliseconde, sous la forme d'une salve très fournie en décharges cellulaires, qui dure 10 ms environ. Sur le VA un tel choc ne donne pas de réponse (*fig.* 1, D). Néanmoins, pour un stimulus de très forte intensité, il apparaît dans le VA une réponse à courte latence.

La *stimulation à basse fréquence* (9 par seconde) détermine dans le VPL (*fig.* 2, A) une série de bouffées comparables entre elles. Dans

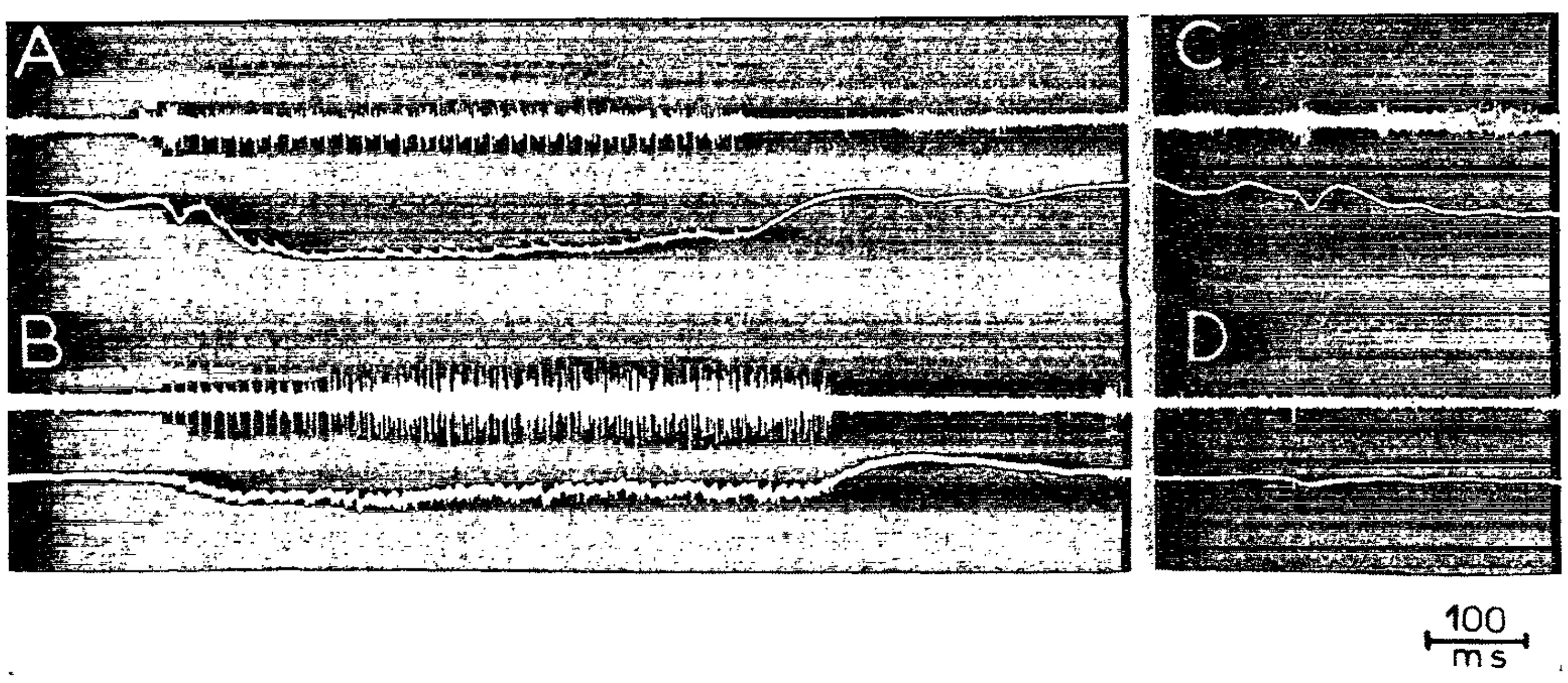



Fig. 1. — Effets d'une tétanisation à 70 par seconde du VPL (A) et du VA (B) comparés à ceux d'un choc isolé d'intensité analogue dans le VPL (C) et dans le VA (D). Enregistrements dans les mêmes noyaux.
Sur la trace supérieure, les décharges cellulaires apparaissent entre d'amples artéfacts de stimulation; sur la trace inférieure, les variations lentes de potentiel concomitantes.

le VA, les deux ou trois premières stimulations ne font pas apparaître de « spikes » (*fig.* 2, B). Ceux-ci surviennent lors des chocs ultérieurs et leur nombre augmente jusqu'au 8-10$^{e}$ stimulus. Ensuite, les bouffées de « spikes » ne subiront que de très discrètes fluctuations. Un intervalle de 10 ms les sépare de leur stimulus. Elles durent 15 à 20 ms.

Les décharges unitaires sont accompagnées de phénomènes lents, apparents sur les figures 1 et 2. Leur description ne sera pas envisagée ici, ni leurs relations avec les décharges unitaires.

*Discussion.* — Les expériences qui viennent d'être rapportées permettent d'individualiser, par enregistrement *direct,* des noyaux thalamiques ayant soit une excitabilité de type « phasique », soit de type « tonique ». Le VPL appartenant au premier type répond à une volée afférente par une décharge efférente avec un très faible délai. La décharge efférente suit étroitement la volée afférente. Un noyau du second type, comme le VA, ne répond qu'à une succession de volées afférentes; autrement dit, il ne répond que

s'il a été l'objet d'une sollicitation itérative. Par conséquent, c'est un noyau de sommation.

Ces constatations expliquent que les réponses électro-corticales recueillies dans les aires primaires suivent assez fidèlement l'apport des afférences, les messages qui les déterminent passant par des noyaux à excitabilité phasique. En ce qui concerne les réponses corticales à longue latence (Hirsch et coll., 1961) ([5]), on peut se demander si les messages afférents n'empruntent pas des agrégats neuroniques de type tonique.

C'est également aux propriétés d'un noyau ayant une excitabilité tonique qu'on peut attribuer les caractéristiques essentielles des réponses

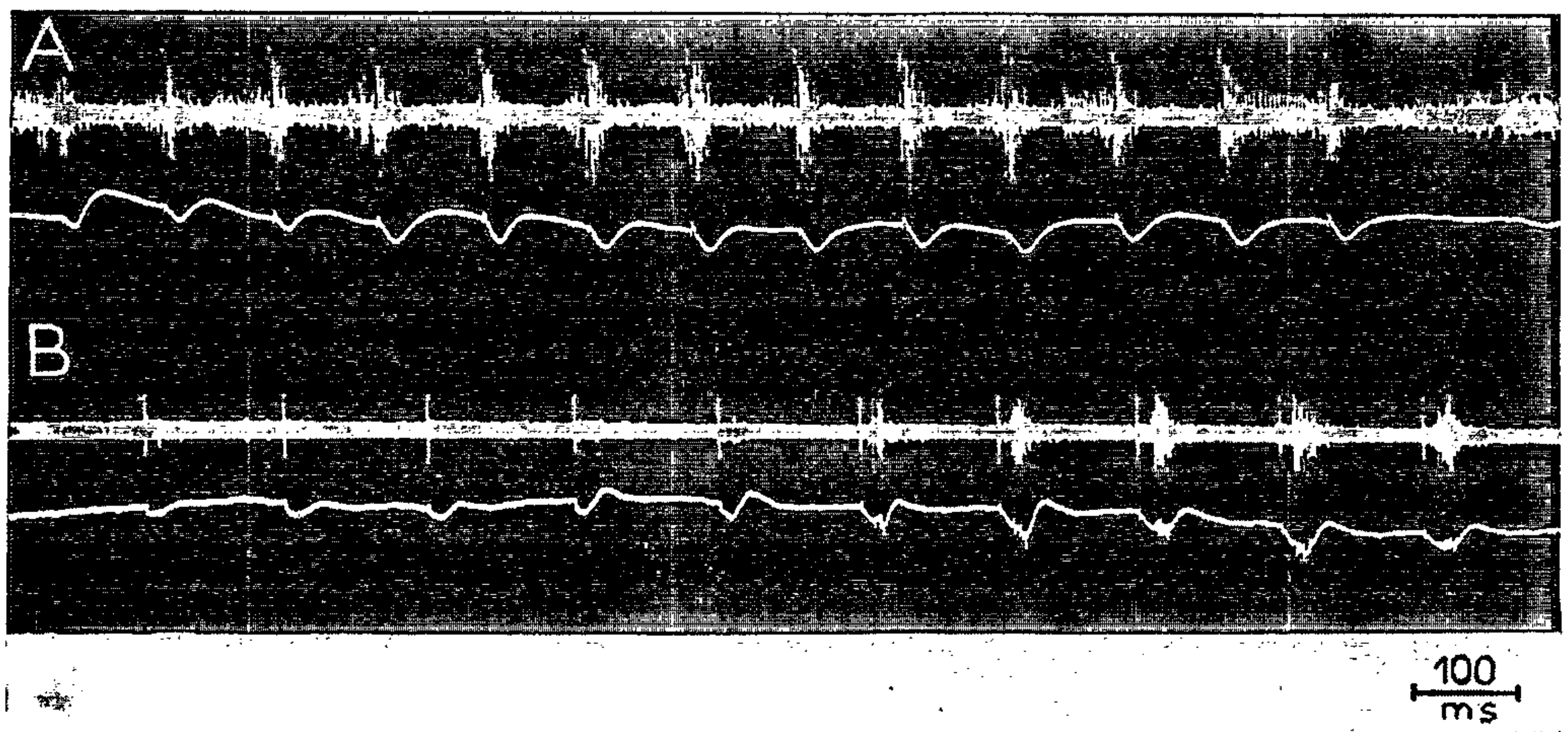



Fig. 2. — Stimulation à 9 par seconde du VPL (A) et à 7 par seconde du VA (B). Même signification des deux traces que dans la figure 1.

recrutantes. Il existe un décalage temporel entre la stimulation et l'installation — progressive — de l'entraînement cortical : l'enregistrement dans le noyau prouve qu'il s'agit-là d'un phénomène essentiellement imputable aux structures synaptiques du noyau stimulé.

De façon plus générale, la question est posée de savoir si deux types d'agrégats neuroniques ne sont pas individualisables dans le système nerveux central : l'agrégat d'excitabilité phasique, assurant une transmission fidèle des messages et l'agrégat d'excitabilité tonique, additionnant ceux-ci et les décalant dans le temps. Le dernier type d'agrégat serait vraisemblablement rencontré dans les structures de type convergent.

(*) Séance du 1er avril 1964.

([1]) E. W. Dempsey et R. S. Morison, *Amer. J. Physiol.*, 135, 1942, p. 293-300.
([2]) C. L. Li, C. Cullen et H. H. Jasper, *J. Neurophysiol.*, 19, 1956, p. 131-143.
([3]) G. H. Bishop, M. H. Clare et W. M. Landau, *Electroencephalog. and clin. Neurophysiol.*, 13, 1961, p. 34-42.
([4]) W. A. Spencer et J. M. Brookhart, *J. Neurophysiol.*, 24, 1961, p. 26-49.
([5]) J. F. Hirsch, R. E. Anderson, J. Calvet et J. Scherrer, *Exptl. Neurol.*, 4, 1961, p. 562-583.

*(Centre de Recherches neurophysiologiques de l'Association Claude-Bernard et de l'Institut National d'Hygiène, Hôpital de la Salpêtrière.)*

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Activité électrique transmembranaire du cœur embryonnaire de Poulet explanté en culture organotypique.* Note (*) de M. GEORGES LE DOUARIN, Mlle GENEVIÈVE OBRECHT et M. ÉDOUARD CORABŒUF, présentée par M. Étienne Wolff.

En culture organotypique, le cœur de l'embryon de Poulet présente pendant plusieurs jours une bonne stabilité des caractéristiques des potentiels d'action intracellulaires des différentes régions anatomiques. Lorsque ces régions sont cultivées isolément, il se produit des modifications de l'activité électrique transmembranaire liées à la formation d'un centre d'automatisme.

Les potentiels d'action transmembranaires du myocarde embryonnaire de Poulet ont été enregistrés au moyen de microélectrodes par plusieurs auteurs. Les enregistrements ont été obtenus sur le cœur *in situ* d'un blastoderme en survie dans un liquide physiologique [(1), (2), (3)] ou en culture histiotypique [(4), (5)]. Il nous a paru intéressant d'étudier l'activité électrique intracellulaire du cœur embryonnaire maintenu en survie pendant plusieurs jours dans les conditions de la culture organotypique selon la

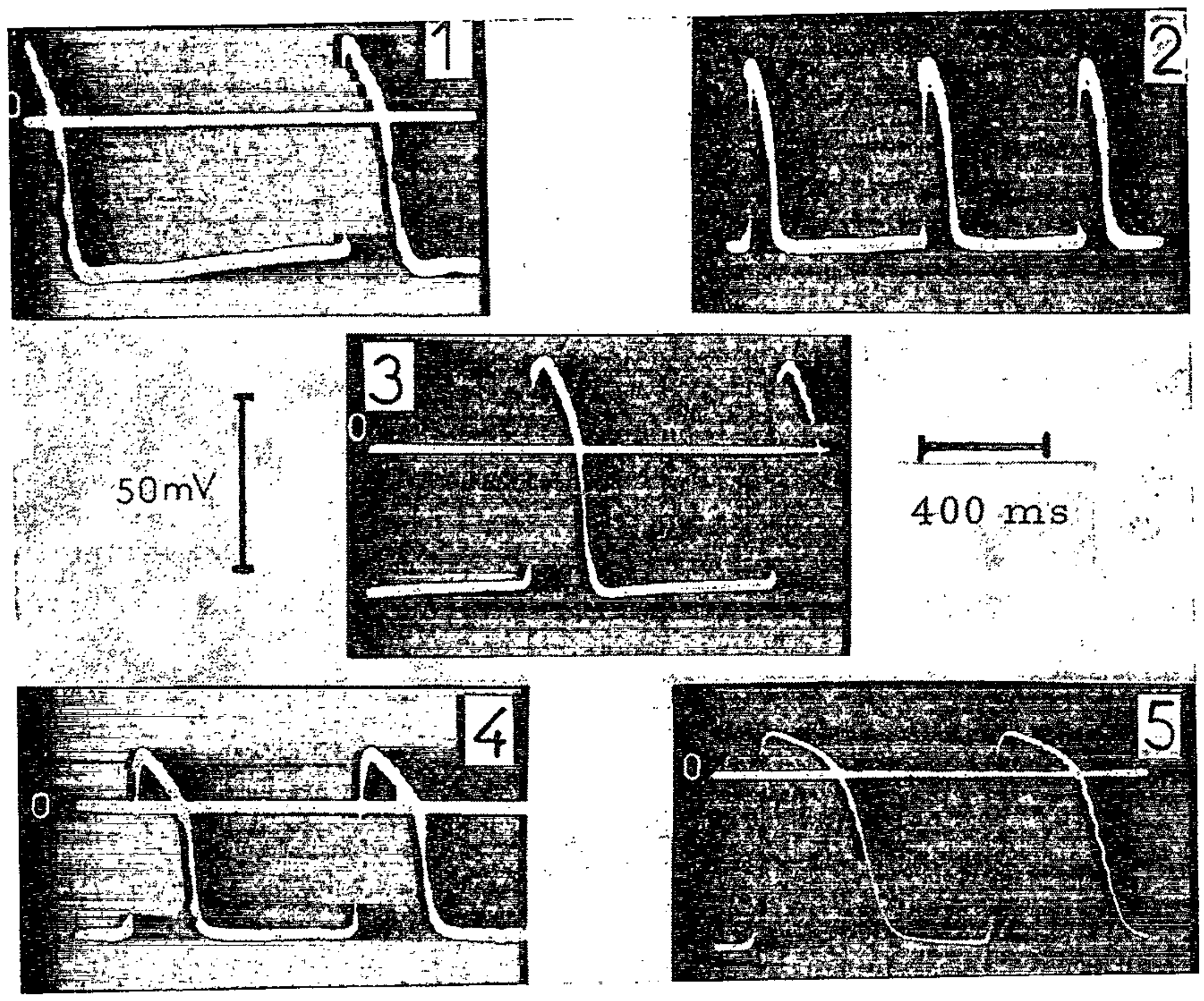



Fig. 1. — Potentiels d'action des différentes régions du cœur embryonnaire de Poulet en culture organotypique.
1, atrium près du sinus; 2, région atriale éloignée du sinus; 3, sillon atrioventriculaire; 4, ventricule; 5, bulbe.

méthode de Wolff et Haffen (6). Cette méthode a déjà été utilisée par l'un de nous (7) pour étudier l'activité électrique globale du cœur embryonnaire.

Matériel et méthodes. — Les embryons de Poulet ont été disséqués au 3e ou au 4e jour de l'incubation. Nous avons explanté, soit des cœurs entiers, soit des fragments atriaux ou ventriculaires. Les potentiels d'action stransmembranaires ont été enregistrés par la technique des microélectrode fixes (8). Durant les enregistrements, les préparations sont maintenues à 38°C.

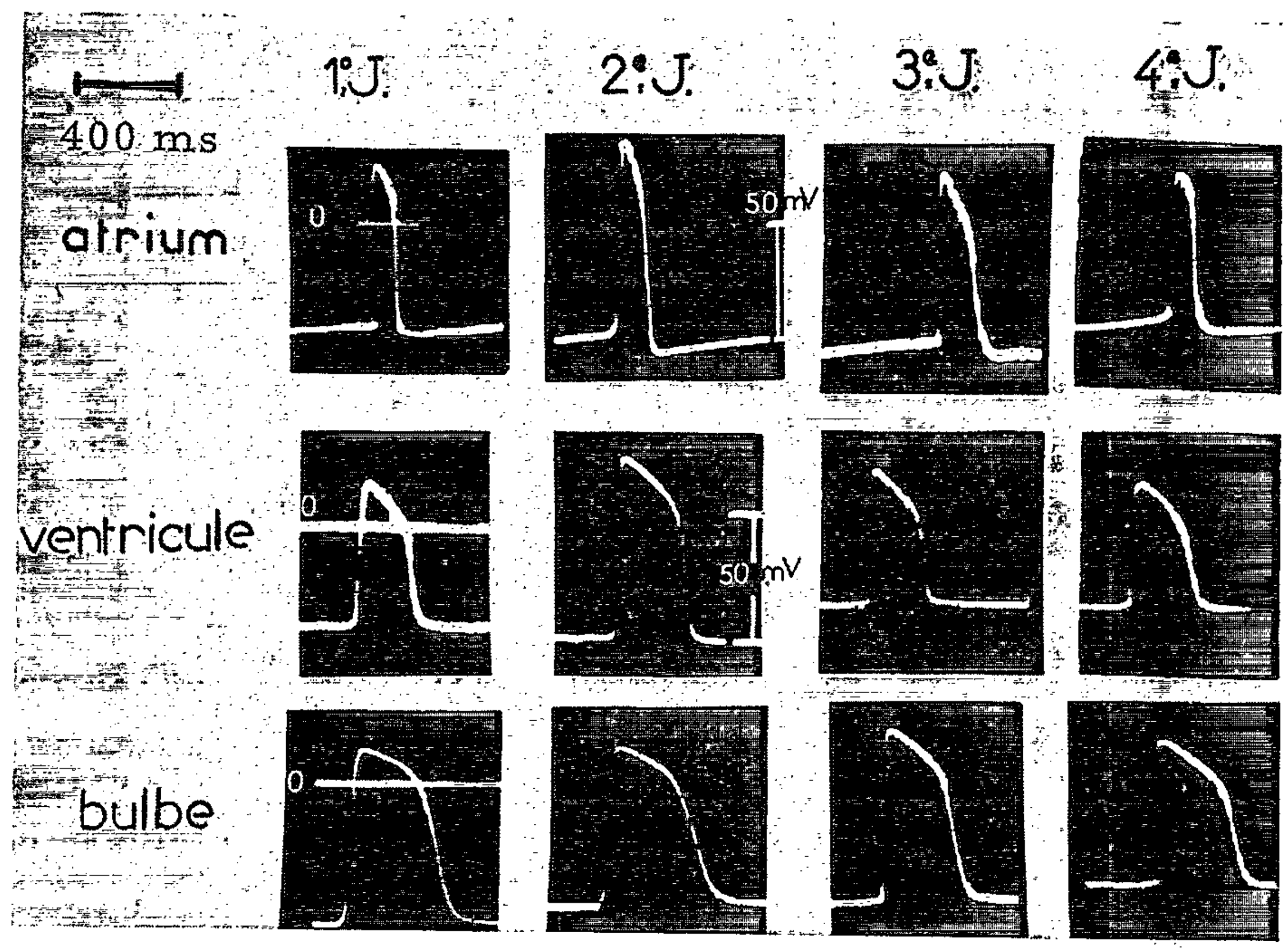



Fig. 2. — Stabilité du décours des potentiels d'action des diverses parties du cœur embryonnaire cultivé *in toto* pendant les quatre premiers jours de culture.

Résultats. — 1. *Potentiels d'action des différentes régions anatomiques du cœur explanté* in toto. — Au niveau de l'atrium, on observe deux types de potentiels. Près de la région sinusale, on note une dépolarisation diastolique plus ou moins accentuée. Dans les régions atriales éloignées du sinus cette dépolarisation n'existe pas, ce qui montre que le centre d'automatisme reste localisé au sinus dans les conditions de la culture organotypique. Le ventricule et le bulbe fournissent des potentiels d'action de type « rectangulaire », la vitesse des phases 2 et 3 de la repolarisation (9) étant plus faible dans le cas du bulbe. Les caractéristiques observées au niveau du sillon atrioventriculaire sont intermédiaires entre celles de l'atrium et celles du ventricule en ce qui concerne la morphologie et la durée du potentiel d'action. Dans toutes les régions considérées, nous avons noté une inversion de potentiel.

Les différentes caractéristiques qui viennent d'être indiquées présentent une remarquable stabilité au cours des quatre premiers jours de la culture, comme le montre la figure 2.

2. *Potentiels d'action des fragments de cœur cultivés isolément.* — Lorsqu'on isole en culture l'atrium du cœur embryonnaire de 3 ou 4 jours, on observe généralement une phase de dépolarisation diastolique à tous les niveaux de l'explant. Ceci montre que l'activité d'automatisme tend à se généraliser à tout l'atrium lorsque ce dernier est isolé. Au contraire, les frag-

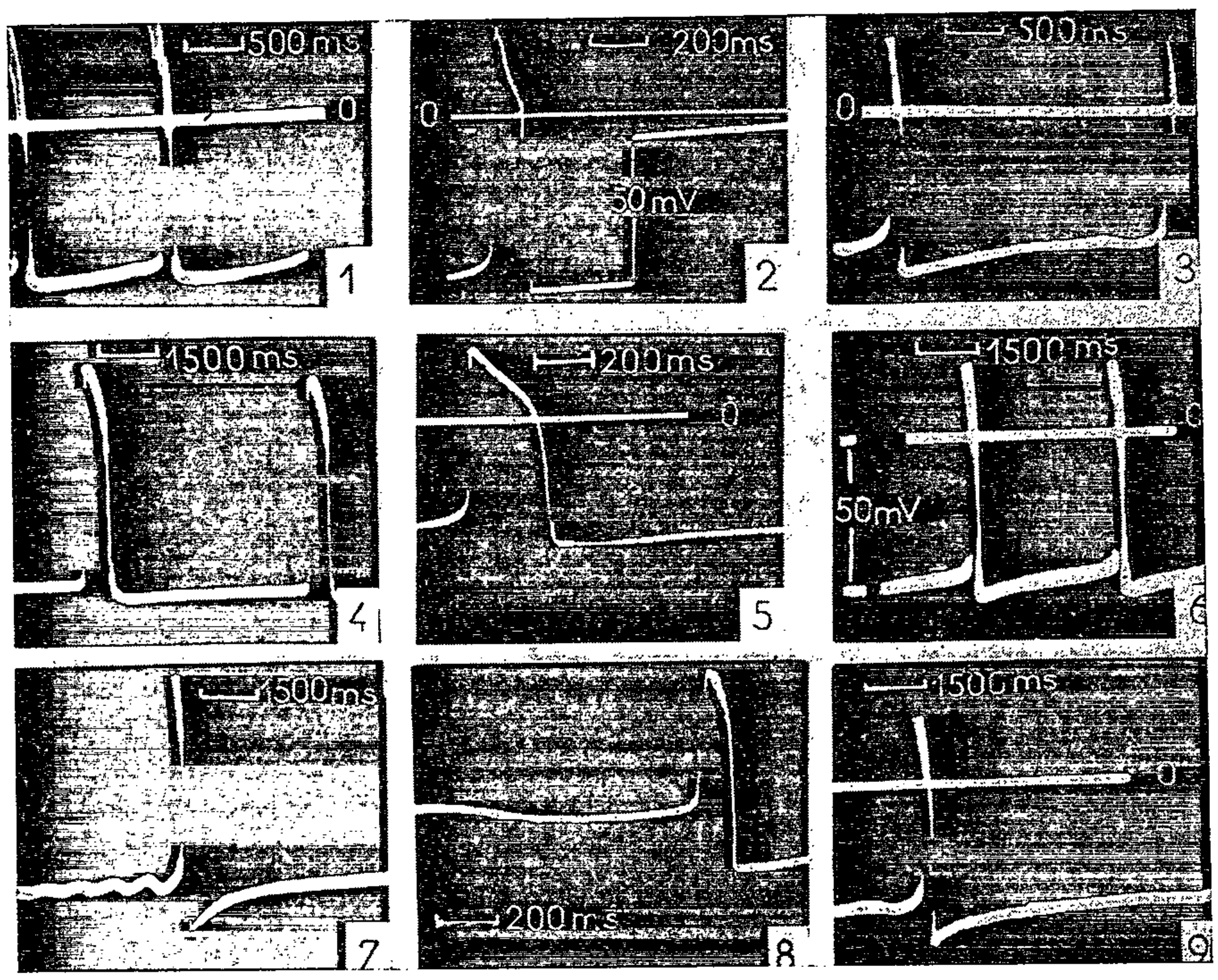



Fig. 3. — Activité spontanée de fragments cardiaques en culture. 1 à 3, fragment atrial; 4 à 6, fragment ventriculaire (en 5 et 6 on observe une dépolarisation diastolique); 7 à 9, exemples de prépotentiels locaux.

ments ventriculaires ne présentent ce phénomène que dans une région déterminée, le reste de l'explant conservant des potentiels d'action de type ventriculaire inchangés. Le centre d'automatisme se formant dans ces explants reste donc localisé.

Nous avons observé dans quelques cas l'existence des prépotentiels locaux précédant le potentiel d'action. Ceci a été enregistré tant chez des cultures d'atrium que chez des explants ventriculaires. La figure 3 donne des exemples des potentiels obtenus sur ces fragments.

Conclusions. — Les résultats obtenus montrent que les conditions de survie offertes au cœur embryonnaire par la méthode de culture organotypique permettent une longue stabilité de l'activité spontanée de l'organe

explanté. Les différentes caractéristiques des potentiels d'action atriaux ventriculaires et bulbaires sont ainsi conservées. Par ailleurs, les fragments ventriculaires battant spontanément mettent en évidence la formation d'un nouveau centre d'automatisme se traduisant par l'apparition d'une dépolarisation diastolique. Le matériel et les méthodes utilisées peuvent donc être favorables à une étude électrophysiologique du myocarde embryonnaire et permettre en particulier d'envisager expérimentalement le problème de la différenciation physiologique de l'ébauche cardiaque aux stades précoces de l'organogenèse. Certains aspects de ces questions font l'objet de travaux en cours.

(*) Séance du 16 mars 1964.

(1) E. FINGL, L. A. WOODBURY et H. H. HECHT, *J. Pharmacol. exp. Thérap.*, 104, 1952, p. 103-114.
(2) E. MEDA, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 36, 1960, p. 249-252.
(3) E. MEDA et A. FERRONI, *Arch. Fisiol.*, 59, 1960, p. 288-306.
(4) R. FÄNGE, H. PERSSON et S. THESLEFF, *Acta Physiol. Scand.*, 38, 1957, p. 173-183.
(5) D. LEHMKUHL et N. SPERELAKIS, *Am. J. Physiol.*, 205, 1963, p. 1213-1220.
(6) Et. WOLFF et K. HAFFEN, *Texas Report Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(7) G. LE DOUARIN, *Bull. Biol.*, 1964 (sous presse).
(8) E. CORABŒUF et S. WEIDMANN, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1329-1331.
(9) E. CORABŒUF, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 323-417.

*(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S. et laboratoire de Physiologie comparée de la Faculté des Sciences d'Orsay.)*

NUTRITION. — *Influence du niveau d'ingestion des vitamines* B *sur la consommation spontanée d'énergie chez le Rat en croissance.* Note (*) de MM. **Yves Henry** et **Alain Rérat** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Lorsque les vitamines du groupe B représentent, à divers niveaux, le facteur limitant du régime chez le Rat en croissance, la consommation spontanée d'énergie, mesurée par la technique des repas séparés, est proportionnelle au poids vif porté à la puissance 0,5; elle est donc déterminée par le taux de croissance permis par la quantité de vitamines offertes.

Au cours d'une série d'expériences réalisées sur le Rat, nous avons montré l'existence d'un phénomène d'ajustement de la consommation spontanée d'énergie en fonction du niveau de croissance, quelles que soient la quantité et la nature des matières azotées du régime [[2], [3]]. Dans le but de savoir si cette loi présente une portée générale et se retrouve lorsqu'on fait varier la nature du facteur limitant du régime, nous avons étudié l'influence de différents niveaux d'ingestion de vitamines du groupe B sur la consommation d'énergie du Rat en croissance.

*Conditions expérimentales et régimes.* — Quarante rats mâles de souche Wistar CF, au sevrage et pesant entre 40 et 50 g, sont nourris d'un régime totalement dépourvu de vitamines B et renfermant 18 % de caséine dévitaminée, 69 % de sucre, 8 % d'huile d'arachide additionnée de vitamines A et D, 2 % de cellulose en poudre et 3 % de mélange minéral (Osborne et Mendel). Cette privation de vitamines B se prolonge pendant 18 jours jusqu'à l'obtention d'un arrêt de croissance et même d'une légère perte de poids pendant 4 jours. A l'issue de cette période, trois lots de neuf animaux sont constitués suivant la méthode des blocs d'après le poids et le gain de poids. On leur administre chaque jour, simultanément et dans deux mangeoires séparées :

— Un mélange protidique, apportant 200 mg d'azote sous forme de caséine dévitaminée, et trois niveaux différents de vitamines B : apport normal correspondant aux taux habituellement recommandés (lot A); apport réduit au 1/10 du précédent (lot B) et au 1/20 (lot C).

Les quantités quotidiennes de vitamines considérées comme normales sont les suivantes : chlorhydrate de thiamine, 53 μg; acide nicotinique, 200 μg; pyridoxine, 53 μg; riboflavine, 100 μg; pantothénate de calcium, 200 μg; vitamine $B_{12}$, 0,0002 μg; acide folique, 0,006 μg; inositol, 0,33 mg; acide paraaminobenzoïque, 0,33 mg; biotine, 0,01 μg; choline, 6,7 mg. Tous les animaux reçoivent en outre 200 μg de vitamine E et 33 μg de vitamine K par jour.

— Un régime protéiprive, alloué à volonté et renfermant 87 % de sucre, 8 % d'huile d'arachide additionnée de vitamines A et D, 2 % de cellulose et 3 % de mélange minéral (Osborne et Mendel).

La durée de l'expérience est de quatre semaines. Les animaux sont pesés régulièrement et les consommations des deux régimes protidique et protéiprive sont enregistrées quotidiennement. La valeur énergétique des régimes a été déterminée à l'aide de la bombe calorimétrique.

*Résultats et discussion.* — Les résultats généraux de croissance et de consommation sont rapportés dans le tableau I.

TABLEAU I.

*Résultats généraux de croissance et de consommation après* 28 *jours.*

| Lot | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|
| Apport de vitamines B | Normal. | 1/10. | 1/20. |
| Poids initial (g) | 49,0 | 49,5 | 48,9 |
| Poids final (g) | 124,1 | 92,1 | 54,3 |
| Gain moyen (g/jour) | 2,68 | 1,52 | 0,19 |
| N ingéré (mg/jour) | 198,2 | 193,2 | 192,1 |
| Matière sèche ingérée (g/jour) | 9,44 | 6,58 | 4,96 |
| Consommation d'énergie (kcal/jour) | 41,4 | 29,7 | 23,2 |
| Consommation d'énergie par gramme d'azote (kcal) | 209,5 | 153,7 | 120,7 |
| Coefficient d'efficacité protidique (C. E. P.) (*) | 2,17 | 1,26 | 0,19 |
| Coefficient d'efficacité énergétique (**) | 64,7 | 51,9 | 9,9 |

(*) Gain de poids (g) par gramme de protéines ingérées.
(**) Gain de poids (g) par 1000 kcal.

Pour une ingestion d'azote sensiblement identique dans les trois lots, la vitesse de croissance pendant 28 jours est d'autant plus faible que l'apport de vitamines B est plus réduit. Il en est de même de l'ingestion moyenne journalière de matière sèche et d'énergie, ainsi que des coefficients d'efficacité protidique et énergétique.

L'évolution des critères en fonction de l'âge (*fig.* 1) fait apparaître à l'intérieur de chaque lot un parallélisme étroit entre la consommation spontanée d'énergie et la croissance. Aussi, les animaux du lot C sont

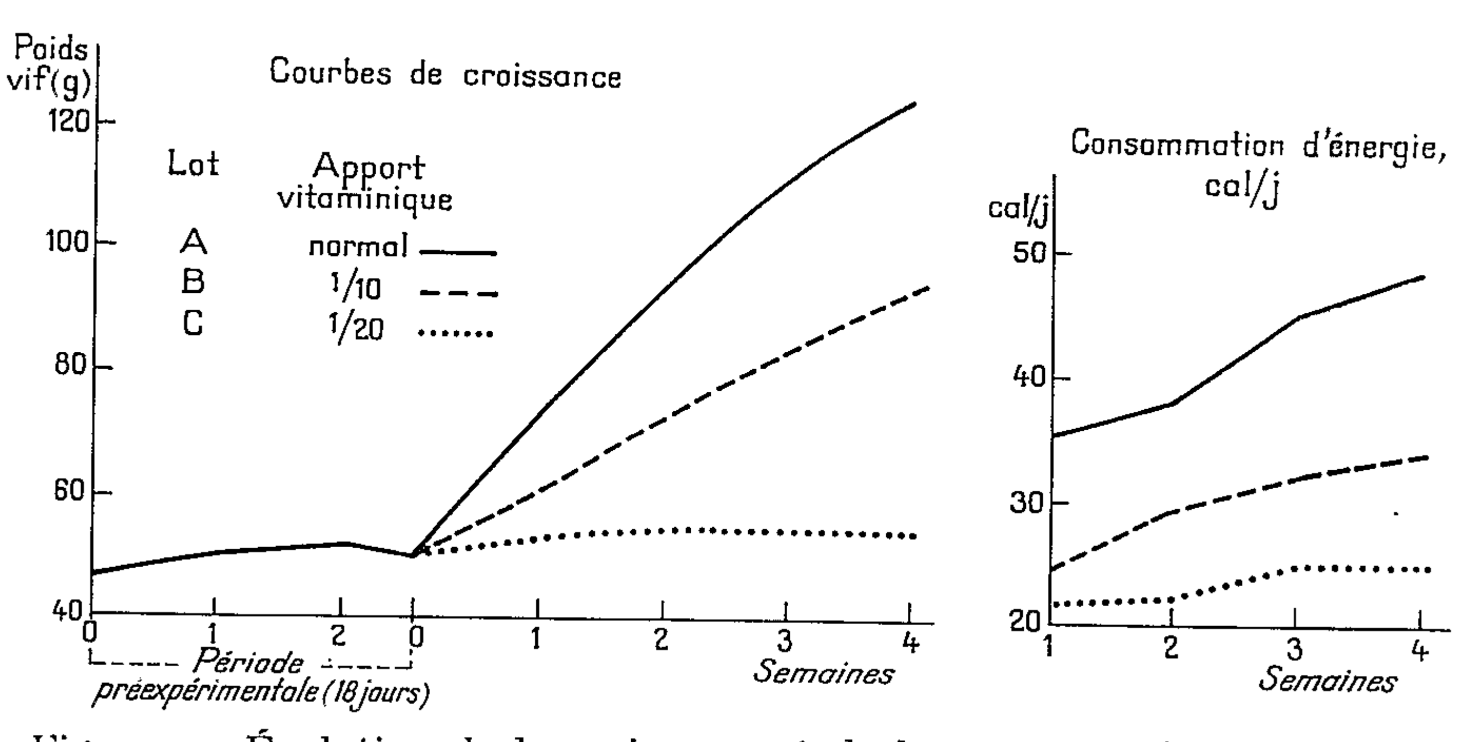



Fig. 1. — Évolution de la croissance et de la consommation d'énergie en fonction de l'âge.

demeurés pratiquement à l'entretien (poids moyen : 54 g) et leur consommation d'énergie (24,5 cal) n'a pas varié d'un bout à l'autre de la période. Les animaux du lot B ont accusé une croissance notable allant de pair avec une plus forte consommation de nutriments caloriques : leur poids s'est accru de 1,8 fois, tandis que l'énergie ingérée était augmentée de 1,2 fois. Le fait est encore plus marqué dans le lot normal A pour lequel les augmentations respectives du poids vif et de l'ingestion de calories sont de 2,5 et 1,4.

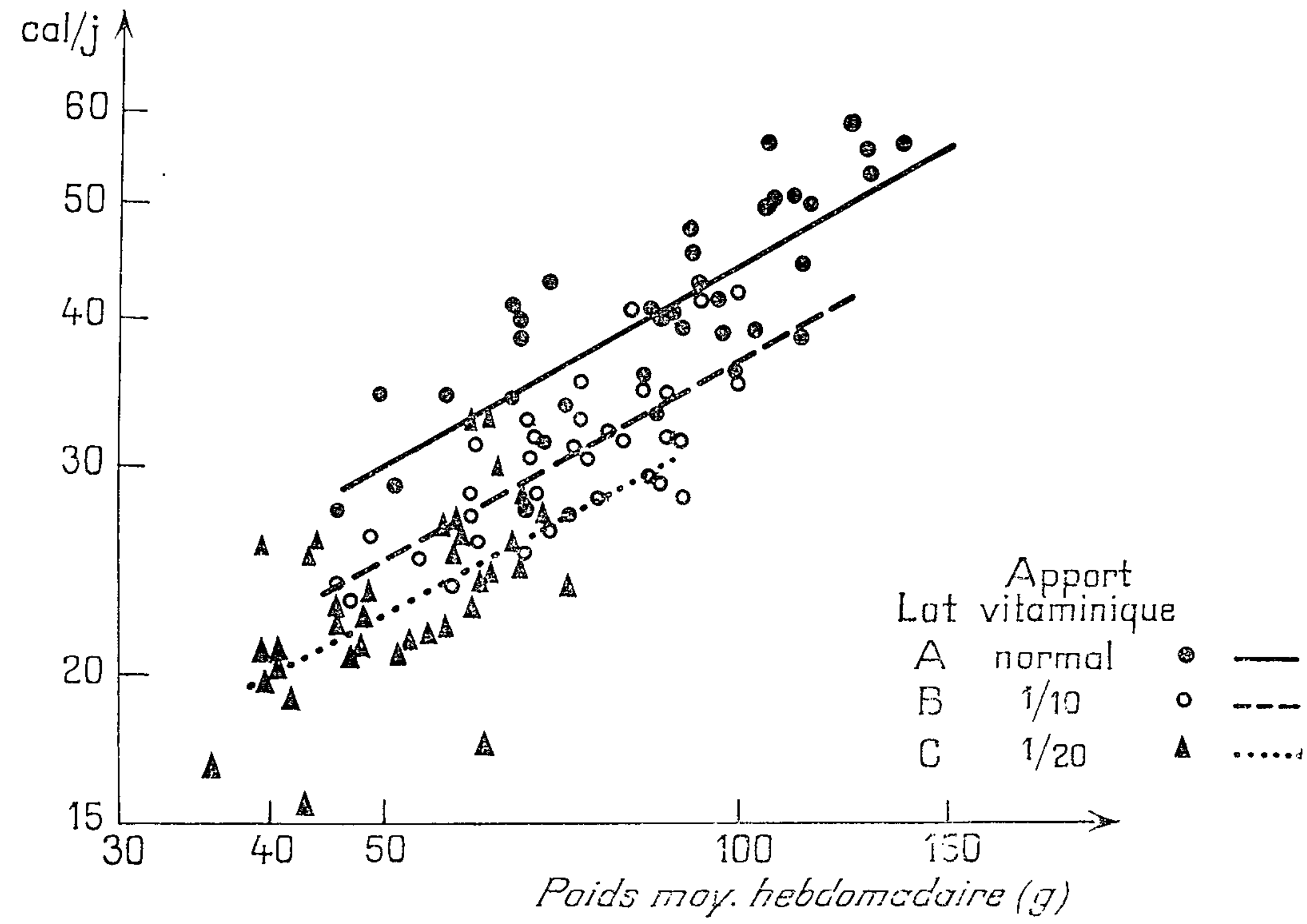



Fig. 2. — Évolution de la consommation spontanée d'énergie en fonction du poids moyen hebdomadaire (en coordonnées logarithmiques).

Il existe donc une relation étroite entre la consommation spontanée d'énergie chez le Rat et le niveau de croissance, qui est lui-même dans ce cas précis fonction de l'apport de vitamines B. Cette relation paraît être du type exponentiel, étant donné que les variations de la consommation d'énergie sont relativement moins importantes que les variations de poids. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons rapporté pour chaque lot, après transformation logarithmique des données, la consommation d'énergie (I) par animal et par semaine en fonction du poids moyen hebdomadaire (P) (*fig.* 2). Les points correspondants se répartissent sur une même droite et l'analyse de la régression donne pour chacun des lots les équations suivantes :

Lot A : $\log I = 0{,}52736 + 0{,}557 \log P$;

» B : $\log I = 0{,}45649 - 0{,}551 \log P$;

» C : $\log I = 0{,}47885 - 0{,}512 \log P$.

Les valeurs des coefficients de corrélation ($r$), pour 36 données, sont respectivement 0,796, 0,767 et 0,577 pour les lots A, B, C. D'après les valeurs de l'écart-type du coefficient de régression (respectivement 0,072, 0,081 et 0,124), il apparaît que la régression est dans tous les cas hautement significative. Les pentes des droites de régression ne sont pas significativement différentes entre elles; il en est de même des ordonnées à l'origine. Il en résulte que dans l'intervalle de poids considéré (40-150 g), la consommation spontanée d'énergie chez le Rat en croissance est proportionnelle au poids vif élevé à une puissance fixe (voisine de 0,5) quel que soit l'apport de vitamines B qui constitue, dans le cas présent, le facteur limitant de la croissance. Il est intéressant de constater que la même relation a été obtenue dans un intervalle de poids comparable (60-150 g) en faisant varier la quantité et la nature des matières azotées administrées [(2), (3)]. De plus, on peut remarquer, comme dans nos travaux antérieurs portant sur les variations quantitatives et qualitatives de l'apport azoté, que pour un poids donné, la consommation d'énergie a tendance a être plus élevée au niveau de croissance supérieur.

*En conclusion*, lorsqu'on introduit dans le régime du Rat en croissance une quantité limitée d'un facteur alimentaire (matières azotées ou vitamines), la consommation d'énergie spontanée est déterminée par la vitesse de croissance permise par le niveau du facteur limitant, et ceci quelle que soit la nature de ce dernier.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) Avec la collaboration technique de G. Rouzet et M. Lecourtier.

(2) Y. Henry et A. Rérat, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 2, 1962, p. 267-276.

(3) A. Rérat et Y. Henry, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 3, 1963, p. 263-298.

(*Station de Recherches sur l'Élevage des Porcs, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de loganoside dans les écorces de quelques* Lonicera (*Caprifoliacées*) *et* Hydrangea (*Saxifragacées*). Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

En 1951, j'ai signalé la présence d'un hétéroside non identifié dans cinq espèces de *Lonicera* ([1]). Le présent travail a pour objet de décrire ce composé, de l'identifier au loganoside et d'examiner sa répartition chez les *Lonicera* et les *Hydrangea*.

*Extraction.* — La méthode utilisée comprend un épuisement du matériel sec par l'acétone (Soxhlet), une défécation de l'extrait acétonique par le sous-acétate de plomb avec élimination de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, plusieurs traitements de l'extrait déféqué par l'ester acétique hydraté bouillant. Le loganoside cristallise rapidement dans les liqueurs estéro-acétiques.

Dans le cas d'un matériel riche, la cristallisation a déjà lieu dans la liqueur acétonique au cours de l'épuisement et dans l'extrait déféqué sirupeux abandonné en lieu frais. Les substances extractives qui accompagnent les cristaux peuvent être éliminées par lavages à l'alcool froid ou tiède. Dans le cas d'un matériel pauvre, les liqueurs estéro-acétiques sont concentrées et additionnées d'éther.

L'hétéroside brut obtenu, déjà très propre, est purifié par cristallisations dans dix fois son poids d'alcool à 95°.

*Propriétés et identification.* — Prismes ou aiguilles incolores, de saveur amère, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. F 222°. $[\alpha]_D - 82°,5$ (eau). Avec $H_2SO_4$ concentré à froid, coloration carmin qui se développe seulement après quelques minutes ([2]); en chauffant doucement, coloration violette intense. Rien avec $HNO_3$, NaOH et $FeCl_3$. Pas d'acidité au bicarbonate de sodium. Pas d'action réductrice sur la liqueur de Fehling. Absorption de brome; coloration brune avec $KMnO_4$. Teneur en méthoxyle montrant la présence d'un seul $OCH_3$ pour un poids moléculaire de 390. Composition centésimale conforme à la formule $C_{17}H_{26}O_{10}$.

L'hydrolyse acide (solution à 2 %, $H_2SO_4$ à 3,5 %) effectuée au bain-marie bouillant fait apparaître seulement après plusieurs heures une teinte jaune brunâtre (sans bleu préalable) puis un précipité noir peu abondant. L'aglycone obtenu par agitation au chloroforme est amorphe.

L'hydrolyse par l'émulsine (solution à 2 %) fait apparaître après quelques jours une teinte bleue peu intense qui passe dans le chloroforme. L'aglycone est encore amorphe, non identique au précédent, soluble dans l'eau, lévogyre, réducteur; coloration rouge avec $H_2SO_4$, rien avec $FeCl_3$. Le sucre formé est le glucose.

Par tous ces caractères, l'hétéroside des *Lonicera* et *Hydrangea* se trouve identifié au loganoside. La vérification a été faite par comparaison

avec le composé authentique isolé par Bridel : point de fusion du mélange sans dépression, concordance parfaite des spectres d'absorption dans l'infrarouge (en particulier, bandes à 1710 et 1650 cm$^{-1}$) ([3]).

Le loganoside (loganine) a été découvert en 1884 par W. R. Dunstan et F. W. Short dans la pulpe des fruits de *Strychnos Nux-vomica* L. (Loganiacées) ([4]). A. J. Birch et J. Grimshaw (1961) l'ont retrouvé dans les fruits d'une espèce voisine, *St. lucida* R. Br. D'autre part, M. Bridel, en 1911, l'a isolé des rhizomes de *Menyanthes trifoliata* L. (Gentianacées) en le décrivant sous le nom de méliatine ([5]). L. Rosenthaler (1923) a prouvé l'identité de la méliatine avec la loganine. L'aglycone de cet hétéroside est la loganétine, $C_{11}H_{16}O_5$, connue seulement à l'état amorphe; c'est un dérivé de la cyclopentanone (constitution établie par A. J. Birch et E. Smith, 1956).

*Répartition.* — Le loganoside a été isolé des écorces des 12 espèces suivantes de *Lonicera* (y compris celles qui ont été mentionnées en 1951) ([1]) :

Sous-genre *Chamæcerasus* L. : *L. bella* Zab. (*L. Morrowii* × *L. tatarica*); *L. cærulea* L. var. *altaica* Sweet (Rdt brut, août, 0,5 pour 100 g sec); *L. Ferdinandi* Franch. (Rdt, septembre, 0,5 %); *L. iberica* Bieb. (Rdt, août, 0,6 %); *L. japonica* Thunb. var *Halliana* Nichols. (Rdt, avril, 0,5 %); *L. nigra* L.; *L. orientalis* Lam. var. *caucasica* Zab.

Sous-genre *Periclymenum* L. : *L. Caprifolium* L.; *L. etrusca* Santi var. *superba* W. Wats. (Chèvrefeuille d'Italie) (Rdt, septembre, 3 %); *L. flava* Sims (Rdt, mars, 2,2 %); *L. Periclymenum* L. (Chèvrefeuille des bois) (Rdt, septembre, 1 %); *L. sempervirens* L. (Chèvrefeuille de Virginie) (Rdt, février, 2 à 3,5 %).

Le loganoside est surtout répandu dans le sous-genre *Periclymenum* où il a été obtenu avec toutes les espèces examinées. Il est plus rare chez les *Chamæcerasus* où sur 30 espèces examinées, sept seulement en ont fourni, avec des rendements plus faibles. Celles-ci sont d'ailleurs disséminées dans trois sections différentes (*Cœloxylosteum* Rehd., *Isika* DC. et *Nintooa* DC.) : aucune relation n'apparaît entre la répartition du loganoside et la classification des *Chamæcerasus*. Une remarque analogue avait déjà été faite sur la répartition du syringoside et du coniféroside dans ce même sous-genre (V. Plouvier, 1962).

Seule, la partie interne et vivante des écorces renferme du loganoside; les couches externes qui se desquament n'en fournissent pas et l'action de l'émulsine y est insignifiante (*L. iberica*, *L. Periclymenum*). Cet hétéroside a également été isolé des écorces de racines de *L. bella* et du bois de *L. sempervirens*.

Dans le genre *Hydrangea*, le loganoside a été obtenu à partir des écorces de trois espèces : *H. aspera* D. Don (Rdt, mai, 0,1 %); *H. Bretschneideri* Dipp. (Rdt. janvier, 0,5 %); *H. xanthoneura* Diels. (Rdt, octobre, 0,6 %).

Les essais d'extraction ont été négatifs chez quatre autres espèces : *H. macrophylla* DC. var. *Hortensia* Rehd., *H. petiolaris* Sieb. et Zucc., *H. quercifolia* Bartr., *H. Sargentiana* Rehd. Ainsi, la répartition de cet hétéroside n'est pas plus générale chez les *Hydrangea* que chez les *Lonicera*.

Le loganoside a donc été rencontré dans quatre familles : Loganiacées, Gentianacées, Caprifoliacées, Saxifragacées. Alors que les deux premières, très voisines, sont placées côte à côte dans l'ordre des Contortées, les deux autres appartiennent à des ordres éloignés dans la classification systématique.

Il faut remarquer que les organes non ligneux des *Lonicera* et *Hydrangea* n'ont pas fourni de loganoside. Les essais d'extraction ont été négatifs avec les bourgeons, feuilles, bractées, fleurs et fruits de *L. sempervirens* et avec les feuilles de toutes les autres espèces examinées. Cependant, tous ces organes renferment des hétérosides hydrolysables par l'émulsine. Le sucre réducteur formé pour 100 g sec sous l'action de ce ferment dans les extraits acétoniques déféqués est même très abondant pour les feuilles de certaines espèces : *L. nigra*, 2,35; *L. iberica*, 1,45; *L. etrusca*, 1,22; *L. Periclymenum*, 0,62; *L. sempervirens* (bourgeons), 1,84; *H. xanthoneura*, 0,57. Toutefois, les indices de réduction enzymolytique, tous compris entre 148 et 177, sont éloignés de celui du loganoside (238) et de ceux des écorces qui en contiennent. La composition hétérosidique de ces organes est donc différente.

Il ne semble pas que l'impossibilité d'obtenir le loganoside à partir des feuilles résulte de la présence de constituants gênants rendant inefficace la technique utilisée. En effet, le loganoside ajouté à des extraits acétoniques de feuilles et d'écorces (provenant d'espèces de *Lonicera* qui en sont dépourvues) a pu être partiellement récupéré, avec des rendements comparables dans les deux cas.

De même, chez le *Menyanthes trifoliata*, Bridel a obtenu le loganoside à partir de la plante entière ou des rhizomes seuls mais ses essais d'extraction sur les feuilles seules sont restés sans résultat ([5]).

Le syringoside et le coniféroside sont aussi des hétérosides d'écorces, rarement rencontrés dans les organes herbacés; on leur attribue un rôle dans la biogenèse de la lignine. On peut supposer que le loganoside — qui coexiste avec eux chez certains *Lonicera* — est également impliqué dans les mécanismes de la lignification. La cyclopentanone a déjà été signalée parmi les produits d'hydrogénation de la lignine ou de distillation du bois.

Au cours de ces recherches, les réceptacles de fruits de *Lonicera etrusca*, *L. Periclymenum* et *L. sempervirens* ont été remarqués par la présence d'un exsudat lipidique (tache translucide sur le papier). L'épuisement des réceptacles secs de *L. sempervirens* par l'éther de pétrole a fourni jusqu'à 20 % d'une huile visqueuse ou cire molle rouge orangé, d'odeur aromatique. Indice d'iode (Hübl), 11. Indice acide, 90. Indice de saponi-

fication, 223. Insaponifiable, 5 %. Poids moléculaire moyen des acides gras, 440 (22 % seulement sont solubles dans l'éther).

*En résumé*, le loganoside a été isolé des écorces de 12 espèces de *Lonicera* (Caprifoliacées) et de trois espèces d'*Hydrangea* (Saxifragacées). Il est surtout abondant chez les *Lonicera* du sous-genre *Periclymenum*. Les feuilles n'en fournissent pas. Un exsudat lipidique des réceptacles de *L. sempervirens* a été décrit.

(1) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1013.
(2) Pas de fluorescence dans l'ultraviolet si la purification a bien éliminé les hétérosides de coumarines présents dans la plupart des espèces et notamment les *Hydrangea*.
(3) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'Infrarouge, Faculté de Pharmacie).
(4) W. R. DUNSTAN et F. W. SHORT, *Pharm. J. and Trans.*, 14 (3), 1884, p. 1025.
(5) M. BRIDEL, *J. Pharm. Chim.*, 4 (7), 1911, p. 49, 97 et 161.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

BIOCHIMIE. — *Métabolisme* in vitro *des stéroïdes conjugués. Réduction des sulfates de androsta-5-ène 3β-yl 17-one, 5α-androstane 3β-yl 17-one, 5β-androstane 3α-yl 17-one par des coupes de foie de lapin.* Note (*) de Mlle **Odette Crépy** et M. **Max-F. Jayle**, présentée par M. Robert Courrier.

Après incubation des sulfates de 5α-androstane 3β-yl 17-one, 5β-androstane 3α-yl 17-one, androsta-5-ène 3β-yl 17-one, les sulfates, hydroxylés en 17α ou β correspondants, ont été identifiés.

Dans ce travail qui fait partie d'un ensemble sur le métabolisme *in vitro* des stéroïdes conjugués, nous avons étudié la transformation des sulfates de 5α-androstane 3β-yl 17-one, de 5β-androstane 3α-yl 17-one et de androsta-5-ène 3β-yl 17-one en présence de coupes de foie de lapin. La technique utilisée a été décrite dans une Note précédente, concernant la transformation, dans les mêmes conditions, du sulfate de 5α-androstane 3α-yl 17-one [1].

Après incubation, nous avons extrait, purifié, dosé et analysé les ester-sulfates contenus d'une part, dans le milieu de Ringer séparé des coupes et, d'autre part, dans les extraits obtenus ensuite par épuisement de ces coupes avec le méthanol. Il en a été de même pour les témoins obtenus par addition des sulfates au milieu, après incubation. Les quantités d'ester-sulfates retrouvées dans chaque fraction et évaluées par une modification de la technique de Vlitos [2], sont données dans le tableau I.

Tableau I.

*Récupération des estersulfates dans les différents extraits purifiés.*

| Nos des expér. | Sulfates de stéroïdes utilisés. | | Quantités ajoutées au milieu (mg). | Quantités retrouvées dans les extraits provenant de sol. Ringer. | coupes. | Total. | Récupération (%). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... | S. de 5α-androstane 3α-yl 17-one (androstérone) | A | 1 160 | 1 035 | 85 | 1 120 | 96,50 |
| | | B | 3 180 | 1 800 | 810 | 2 610 | 82 |
| 2... | S. de androsta-5-ène 3β-yl 17-one (déhydroépiandrostérone) | A | – | – | – | – | – |
| | | B | 6 550 | 3 540 | 800 | 4 340 | 66 |
| 3... | S. de 5α-androstane 3β-yl 17-one (épiandrostérone) | A | 1 050 | 950 | 150 | 1 100 | 108 |
| | | B | 2 800 | 1 320 | 580 | 1 900 | 68 |
| 4... | S. de 5β-androstane 3α-yl 17-one (étiocholanolone) | A | 675 | 540 | 80 | 620 | 92 |
| | | B | 6 050 | 4 400 | 1 180 | 5 580 | 92.50 |

Résultats évalués en milligrammes d'estersulfates :
A. Sulfates ajoutés aux coupes après incubation (témoins);
B. Sulfates ajoutés avant incubation.

La récupération est quasi totale pour les témoins (A). Elle est un peu moins élevée lorsque les stéroïdes ont été incubés avec les coupes (B). Des valeurs plus faibles ont été obtenues avec les stéroïdes estérifiés en 3β. Ce fait peut s'expliquer par l'hydrolyse partielle du sulfate. La présence de déhydroépiandrostérone libre a été en effet constatée dans la deuxième expérience.

Une fraction de chaque extrait B a été chromatographiée sur papier dans le système acétate de butyle-toluène-méthanol-eau (60-30-50-50). Dans toutes les expériences la révélation par le bleu de méthylène ([3]) a fait apparaître sur le chromatogramme deux taches d'estersulfates, l'une, au niveau des sulfates de 17-cétostéroïdes de référence, l'autre, plus polaire et correspondant aux sulfates de 17-hydroxystéroïdes. Sur la partie non révélée du chromatogramme, les zones correspondant à ces deux taches ont été éluées. Le dosage des estersulfates dans les deux éluats a montré que 30 à 40 % de ceux qui provenaient de la solution de Ringer avaient été transformés en sulfates plus polaires. Ce pourcentage atteint 60 à 80 % dans les extraits méthanoliques.

TABLEAU II.

*Rapports de migration entre les formes 17β et 17α* ($R_T$ 17β).

| Nos des expér. | Stéroïdes. | Systèmes de solvants. 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 5α-androstane 3α, 17β-diol pur | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 5α-androstane 3α, 17α-diol pur | 0,86 | 0,58 | 0,68 | 0,71 | 0,71 |
| | Stéroïde isolé | 0,86 | 0,58 | 0,68 | 0,71 | - |
| 2. | Androsta-5-ène 3β, 17β-diol pur | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Stéroïde isolé, 1re tache | - | - | 1 | - | 1 |
| | Stéroïde isolé, 2e tache | - | - | 0,70 | - | 0,76 |
| 3. | 5α-androstane 3β, 17β-diol pur | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Stéroïde isolé | 0,86 | 0,57 | - | 0,76 | - |
| 4. | 5β-androstane 3α, 17β-diol pur | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Stéroïde isolé | 0,76 | 0,60 | - | - | - |

Système de solvants :
1, isooctane-toluène-méthanol-eau (225-275-400-100);
2, hexane-benzène (1-1) propylèneglycol;
3, cyclohexane-benzène (1-1) propylèneglycol;
4, ligroïne-propylèneglycol;
5, toluène-propylèneglycol.

Après solvolyse ou hydrolyse enzymatique, les extraits non cétoniques ont été chromatographiés sur papier dans trois systèmes de solvants (*voir tableau* II). Dans le cas du sulfate d'androstérone, la migration du stéroïde isolé coïncidait avec celle du 5α-androstane 3α, 17α-diol pur. Pour les expériences suivantes, nous ne disposions que des formes hydroxylées en 17β comme stéroïdes de référence. Dans le cas du sulfate

de déhydroépiandrostérone, deux taches équivalentes sont apparues. L'une avait la migration de l'androsta-5-ène 3β, 17β-diol, l'autre était légèrement moins polaire. Dans le cas des sulfates d'épiandrostérone et d'étiocholanolone, nous n'avons détecté qu'une seule tache de polarité légèrement plus faible que celle de leurs isomères hydroxylés en 17β. Cependant, les rapports de migration entre les stéroïdes isolés des extraits et les 17β-hydroxystéroïdes de référence correspondants sont tous du même ordre de grandeur pour un système donné, comme l'indique le tableau II.

Il y a donc lieu de supposer qu'il s'agit bien de stéroïdes hydroxylés en 17α. Ce fait est confirmé par le profil des courbes d'absorption des stéroïdes étudiés : Avec les trois 17β-hydroxystéroïdes saturés, on obtient un seul sommet vers 340-350 mμ; avec le 5α-androstane 3α, 17α-diol pur comme avec les 17-hydroxystéroïdes saturés provenant des extraits, on obtient trois sommets vers 305, 405 et 500 mμ. Une identification plus poussée de ces stéroïdes est en cours.

*Conclusions.* — Les sulfates de 17-cétostéroïdes sont réduits partiellement en présence de coupes de tissus. Le carbonyle en 17 du sulfate de déhydroépiandrostérone donne lieu à deux isomères hydroxylés en 17α et 17β. Avec les autres sulfates, seule la forme 17α-OH a été mise en évidence, ce qui laisse supposer que la double liaison en 5-6 a une influence sur le mode de réduction du carbonyle en 17.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) O. Crépy, B. Lachese et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2163.
(2) O. Crépy et O. Judas, *Rev. franç. Ét. clin. biol.*, 5, 1960, p. 284.
(3) O. Crépy et F. Rulleau-Meslin, *Rev. franç. Ét. clin. biol.*, 5, 1960, p. 283.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine de Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le lysozyme de blanc d'œuf de Poule : disposition des ponts disulfures* [(1), (2)]. Note (*) de MM. **Pierre Jollès, Juan Jauregui-Adell** et Mme **Jacqueline Jollès** (3), présentée par M. Charles Dufraisse.

Les quatre ponts disulfures du lysozyme ont été caractérisés. Les demi-résidus de cystine I → VIII; II → VII; III → V et IV → VI se sont trouvés réunis, la numérotation étant effectuée à partir de l'extrémité N-terminale de la protéine.

C'est en 1961 que Jollès et coll. (4) avaient établi la structure chimique du lysozyme de blanc d'œuf de Poule. Plus récemment ces auteurs ont publié tous les détails expérimentaux ayant permis d'établir la formule développée (5). La localisation des quatre ponts disulfures réunissant les huit demi-résidus de cystine de la molécule constitue l'étape suivante dans l'étude de la structure du lysozyme. Cette recherche comprend la formation des peptides de la cystine, leur séparation et enfin l'établissement de leur structure.

*Formation des peptides de la cystine.* — La formation des peptides de la cystine doit se faire dans des conditions qui respectent l'intégrité des ponts disulfures. Le lysozyme natif (Armour, Kankakee, Ill., U. S. A.; lot 638040) est d'abord soumis à l'action de la pepsine (24 h; 28°; pH 1,95) puis à celle de la chymotrypsine (24 h; 28°; pH 6,45). L'augmentation totale de l'azote aminé est de 240 %.

*Séparation des peptides de la cystine.* — Des essais préliminaires effectués par chromatographie sur Dowex 50×2 (6) ou Dowex 1×2 n'ont pas permis d'isoler tous les peptides de la cystine contenus dans l'hydrolysat enzymatique : dans certains cas l'élution de ces peptides n'a pu s'effectuer qu'à un pH voisin ou supérieur à 8; dans ces conditions des réarrangements peuvent intervenir. Au contraire, par chromatographie sur phosphocellulose (Whatman; P-70) tous les peptides de la cystine ont pu être élués à un pH $\leq$ 5,1. Ils ont été caractérisés par un dosage soit avec le réactif à la ninhydrine effectué après hydrolyse alcaline soit avec le réactif de Kassell et Brand spécifique des résidus de cystine (7). Quatre pics principaux : D, E, F et G ont ainsi été déterminés (*fig.* 1).

*Caractérisation des ponts disulfures.* — Chacun des quatre pics principaux a été soumis à une rechromatographie sur phosphocellulose dans des conditions légèrement différentes, mais toujours à un pH $\leq$ 5,1. Les nouveaux pics contenant des peptides de la cystine ont été analysés avec un autoanalyseur Technicon après hydrolyse acide totale.

Le pic D renferme deux peptides de la cystine : $D_1$ contenant les demi-résidus de cystine III et V (la numérotation est effectuée à partir de l'extrémité N-terminale de la protéine) : $Asp_2$, Ser, Pro, Gly, Ala, Cys, Ileu, Leu et $D_2$ contenant les quatre demi-résidus III, IV, V et VI.

Le pic E renferme aussi deux peptides de la cystine. $E_2$ comme le pic F contient les demi-résidus de cystine I et VIII (Glu, $Gly_2$, Cys, Ileu, $Leu_2$, $Arg_3$).

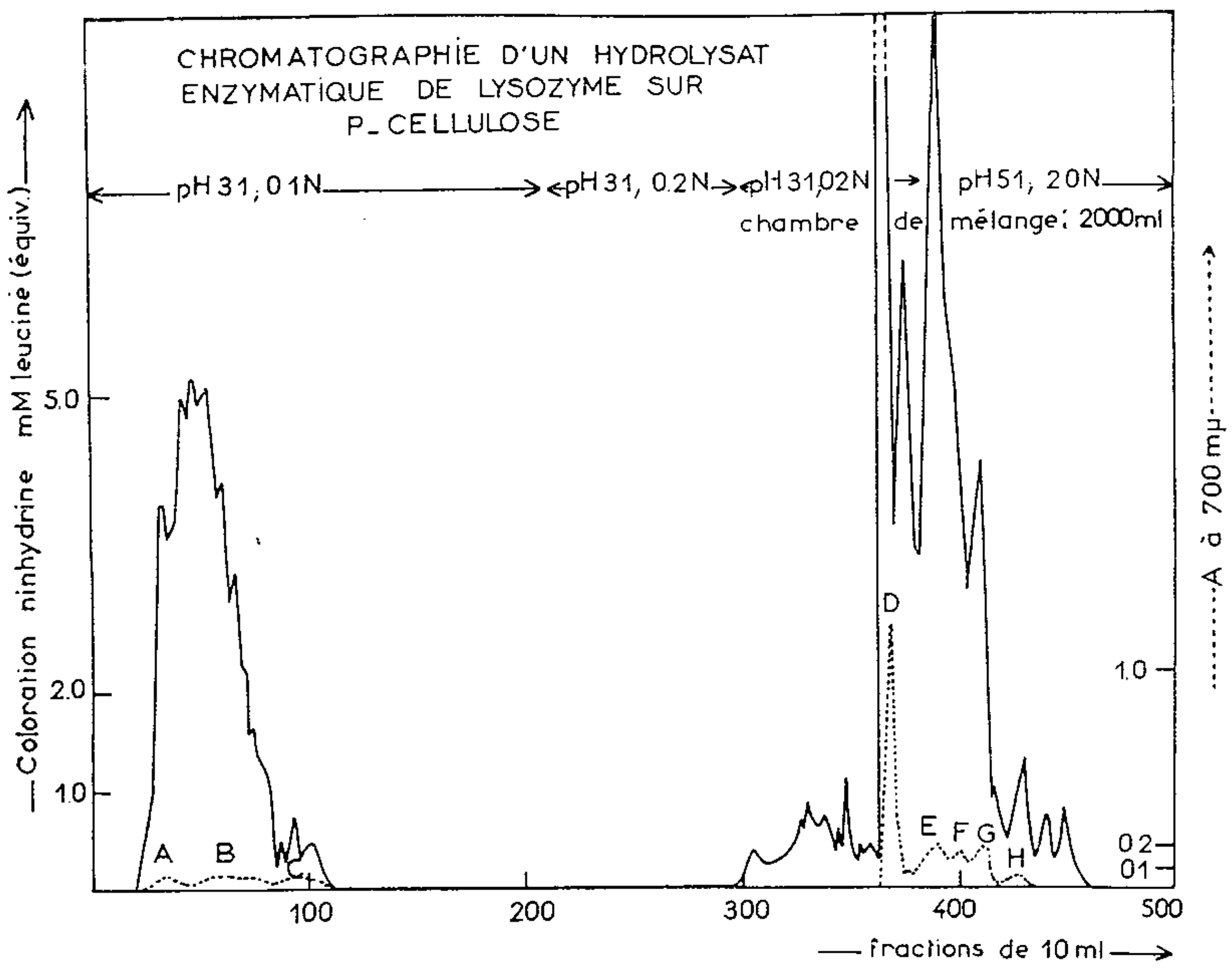



Fig. 1.

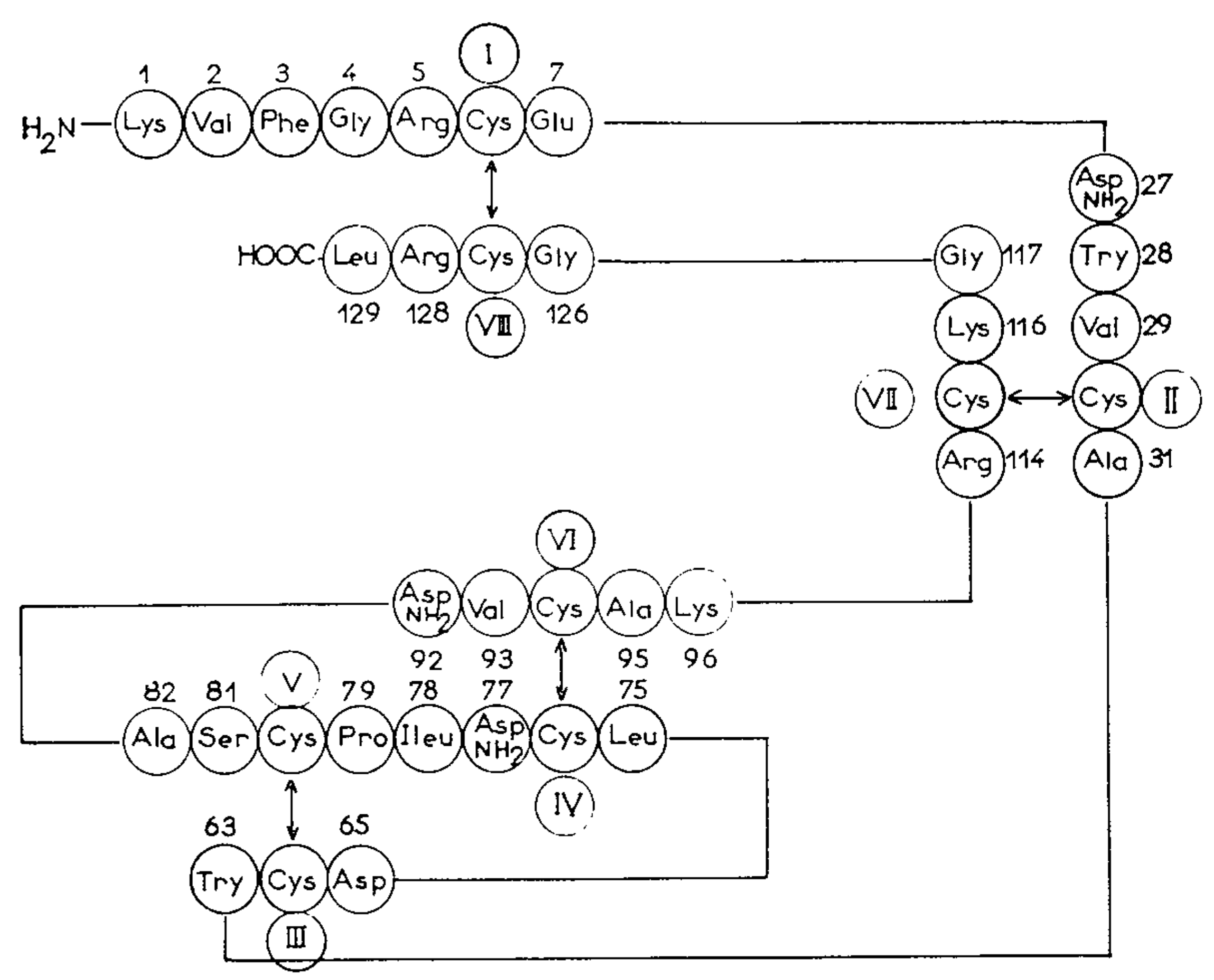



Fig. 2. — Disposition des ponts disulfures du lysozyme.

Le pic G contient le peptide : $Asp_2$, Thr, Gly, Ala, Val, Cys, Lys, $Arg_2$. Après oxydation par l'acide performique, on a caractérisé les peptides Val-$CySO_3H$-Ala et Arg-Asp ($NH_2$)-Arg-$CySO_3H$-Lys-Gly-Thr-Asp. Si l'on admet que la spécificité de la pepsine et de la chymotrypsine vis-à-vis du

lysozyme natif et du lysozyme réduit (5) est la même, le tripeptide Val-$CySO_3H$-Ala provient de l'enchaînement contenant le demi-résidu de cystine II et non pas VI; le pic G contient donc les demi-résidus II et VII, ce qui est aussi en accord avec le peptide $D_2$. La disposition des ponts disulfures du lysozyme est alors celle indiquée dans la figure 2.

Notons que lors de la préparation des peptides de la cystine sur Dowex 50×2 (6) en milieu alcalin, un réarrangement est intervenu puisque nous avons isolé un peptide provenant de la réunion des demi-résidus de cystine I et II. Il sera intéressant de vérifier si ce réarrangement intervient au cours de la préparation ou si le lysozyme natif peut exister avec les ponts I → II et VII → VIII, les deux autres ponts restant les mêmes lorsqu'il est au milieu alcalin. Tous les détails expérimentaux concernant les peptides étudiés dans la présente Note et ceux se rapportant aux peptides obtenus avec un faible rendement et dont il n'a pas été question ici seront rapportés prochainement.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) 39e Communication sur les lysozymes; 38e Communication, *voir* P. JOLLÈS, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 20; *Angew. Chem. intern. Ed.*, 3, 1964, p. 28.

(2) Ce travail a bénéficié en partie d'une subvention accordée par le U. S. Department of Agriculture (FG-Fr-106).

(3) Avec la collaboration technique de Mme Jeannine Calmettes.

(4) J. JOLLÈS et P. JOLLÈS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2773.

(5) J. JOLLÈS, J. JAUREGUI-ADELL, I. BERNIER et P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta*, 78, 1963, p. 668.

(6) J. JOLLÈS, J. JAUREGUI-ADELL et P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta*, 71, 1963, p. 488.

(7) B. KASSELL et E. BRAND, *J. biol. Chem.*, 125, 1938, p. 115.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'intervention de la réaction de Thunberg-Knoop et du cycle des diacides au sein du latex d'*Hevea brasiliensis. Note (*) de MM. **Jean d'Auzac** et **Serge Pujarniscle**, transmise par M. Georges Champetier.

Divers résultats expérimentaux permettent d'envisager, au sein du latex d'*Hevea brasiliensis*, l'intervention d'une condensation de Thunberg-Knoop et de celle du cycle des diacides, conjointement au cycle de Krebs ou comme mécanisme de remplacement de ce dernier.

L'étude des acides organiques marqués obtenus au cours de nombreuses incubations d'acétate 2-$^{14}$C dans des latex variés, provenant d'arbres hauts et bas producteurs, nous a montré que les quantités de succinate radioactif étaient fréquemment supérieures à celles que pourraient laisser prévoir les teneurs en citrate marqué des milieux réactionnels, si ce succinate résultait exclusivement du fonctionnement du cycle de Krebs. Il est donc possible d'imaginer l'intervention, au sein du latex, du cycle des diacides, comme l'a également suggéré P. Fournier [1] à la suite d'observations identiques aux nôtres. C'est ce que nous avons cherché à vérifier expérimentalement.

Comme le latex contient une proportion importante de citrate, qui provoque une compétition isotopique avec le citrate formé au cours de l'incubation, nous avons utilisé pour nos essais du sérum dialysé. Le latex est d'abord privé de son caoutchouc par ultracentrifugation (1 h à 40 000 G), et le sérum obtenu est soumis à une dialyse sous agitation contre une solution de tampon phosphate de pH 7 ($H_2KPO_4$-$HK_2PO_4$ 0,02 M) pendant 24 h, la solution étant changée périodiquement; toutes ces opérations sont effectuées entre + 2 et + 5°C. Aux sérums ainsi préparés, on ajoute de l'acétate 2-$^{14}$C (5 μCi par millilitre de dialysat), soit seul, soit avec des quantités variables d'acides organiques ou de fluoracétate, et les incubations sont faites à 30°C au Warburg. La radioactivité des acides organiques est déterminée après chromatographie bidimensionnelle [2].

Les expériences réalisées conduisent aux observations suivantes, qui concourent à apporter des arguments en faveur de l'intervention, au sein du latex d'*Hevea*, de la condensation de Thunberg-Knoop et du cycle des diacides, à la place du cycle de Krebs ou conjointement à lui.

1° Si l'incubation d'acétate 2-$^{14}$C est effectuée avec apport de citrate, de succinate ou de malate (qui sont, respectivement, le premier terme de la transformation de l'acétate selon le cycle oxydatif impliqué), on constate une accumulation de la radioactivité dans l'acide considéré (tableau I, A). Toutefois, cette radioactivité est beaucoup plus importante dans le cas du succinate, qui apparaît ainsi comme une étape privilégiée de l'oxydation de l'acétate.

TABLEAU I.

*Incubations d'acétate 2-$^{14}$C dans du sérum dialysé de latex d'*Hevea.
*Compétition isotopique au niveau des acides organiques.*

A. — *Influence de l'apport de divers acides organiques sur la radioactivité de l'acide considéré.*

| Concentration de l'acide apporté (mol/l). | Apport de Citrate. Radioactivité (c/mn) du citrate. | Succinate. Radioactivité (c/mn) du succinate. | Malate. Radioactivité (c/mn) du malate. |
|---|---|---|---|
| 0 | 75 | 67 | 15 |
| $5.10^{-3}$ | 168 | 1038 | 50 |
| $1.10^{-2}$ | 132 | 1207 | 62 |
| $5.10^{-2}$ | 70 | 972 | 338 |
| $1.10^{-1}$ | 31 | 692 | 383 |

B. — *Influence de l'apport de citrate sur la radioactivité du succinate.*

| Concentration du citrate (mol/l). | Radioactivité (c/mn) du succinate. |
|---|---|
| 0 | 67 |
| $5.10^{-3}$ | 137 |
| $1.10^{-2}$ | 192 |
| $5.10^{-2}$ | 293 |
| $1.10^{-1}$ | 388 |

C. — *Influence du fluoracétate sur les radioactivités du citrate et du succinate.*

| Concentration du fluoracétate (mol/l). | Radioactivité (c/mn). Citrate. | Succinate. |
|---|---|---|
| 0 | 7 | 340 |
| $1.10^{-3}$ | 40 | 290 |
| $5.10^{-3}$ | 100 | 375 |
| $1.10^{-2}$ | 200 | 355 |
| $5.10^{-2}$ | 470 | 345 |

2° Dans le cas de l'apport de citrate, on n'observe pas de diminution de la radioactivité incorporée dans le succinate (tableau I, B), ce qui tendrait à montrer que le citrate n'est pas un intermédiaire de la formation du succinate à partir d'acétate.

TABLEAU II.

*Rapport des radioactivités des carbones méthyléniques et carboxyliques du succinate.*

| | Lot 1 (*). | Lot 2 (*). | Lot 3 (**). |
|---|---|---|---|
| % radioactivité $C_1 + C_4$ | 19,3 | 13,2 | 20,2 |
| % radioactivité $C_2 + C_3$ (par différence) | 80,7 | 86,8 | 79,8 |
| Rapport $\frac{C_2 + C_3}{C_1 + C_4}$ | 4,2 | 6,6 | 3,9 |

(*) Dégradation par pyrolyse du succinate de baryum [3].
(**) Dégradation par une adaptation de la réaction de Schmidt [4].

3° Dans les incubations d'acétate 2-$^{14}$C en présence de succinate, l'addition de fluoracétate entraîne bien, du fait de l'inhibition de l'aconitase, une accumulation de citrate marqué (tableau I, C); mais la formation du succinate marqué n'est pas affectée, ce qui confirme la précédente observation.

4° Sur des lots de succinate marqué résultant d'incubations d'acétate 2-$^{14}$C, on a déterminé la valeur du rapport des radioactivités des carbones méthyléniques et carboxyliques (tableau II); cette valeur est nettement supérieure à 2,3, ordre de grandeur auquel conduit normalement le cycle de Krebs après un nombre élevé de tours.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) P. FOURNIER, Communication personnelle.

(2) J. D'AUZAC, S. PUJARNISCLE, P. FOURNIER et TUONG CHI CUONG, *Ann. Fac. Sc. Saigon*, 1962, p. 97.

(3) M. KUSHNER et S. WEINHOUSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3338.

(4) E. F. PHARES et M. V. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2556.

(*Institut des Recherches sur le Caoutchouc au Viet-Nam.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Présence d'endotoxine dans les préparations de ribosomes et antigénicité des acides nucléiques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dandeu**, **Gérard Quash** et **Emanoil Barbu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Afin de réaliser la caractérisation immunochimique du ribosome, nous avons inoculé aux animaux des préparations de ribosomes provenant de diverses bactéries. Ces préparations ont été obtenues selon la méthode de Tissières et Watson ([1]) en broyant les bactéries en solution d'acétate de magnésium 0,01 M tamponnée à pH 7,5 à l'aide de Tris 0,005 M. Les ribosomes ont été partiellement purifiés par centrifugation, ils ont été déposés 4 fois à 100 000 g.

Au cours de la recherche des divers motifs antigéniques des ribosomes, nous avons constaté que nos préparations contenaient en plus des ribosomes, des particules déposant par centrifugation à 100 000 g mais dépourvues de RNA.

Nous avons identifié ces particules comme étant l'endotoxine [le support des antigènes O ([2])] des bactéries Gram-négatives. Ceci par leur contenu en phosphore et en azote, par dosage des sucres réducteurs à l'aide du réactif d'anthrone, par leurs réactions avec les anticorps anti-antigènes O, par leur spectre d'absorption en lumière ultraviolette (pas de maximum à 260 ou 280 mμ) et par les réactions des animaux auxquels nous avons inoculé ces particules.

Nous isolons l'endotoxine présente dans les préparations de ribosomes en précipitant ceux-ci à l'aide de la streptomycine; l'endotoxine qui reste dans le surnageant est déposée par centrifugation à 70 000 g. Elle est reprise dans l'eau et purifiée par centrifugation en gradient de saccharose. Lorsqu'elle est bien purifiée, l'endotoxine ne donne pas de réaction avec le réactif de Folin et Ciocalteu utilisé par Lowry et coll. ([3]) pour le dosage des protéines.

La présence d'endotoxine dans les préparations de ribosome entraîne, comme conséquence, la présence d'anticorps antiendotoxine dans nos antisérums antiribosomes et soulève de nombreux problèmes :

1. *Accidents d'immunisation.* — Au cours de l'immunisation des animaux à l'aide de préparations de ribosomes nous avons observé la mort des animaux ainsi que divers troubles pathologiques. Il est probable qu'au moins en partie ceci soit dû à la présence d'endotoxine dans nos préparations.

2. *Antigénicité des acides nucléiques.* — Les anticorps anti-RNA ont été mis en évidence dans les sérums antiribosomes bactériens ([4]). Afin de préciser l'influence de l'origine des ribosomes sur la formation de ces anticorps, nous avons inoculé aux lapins des ribosomes provenant de

diverses espèces bactériennes ainsi que des ribosomes extraits du foie de lapin ou de rat, ou bien des ribosomes de cellules d'ascite.

Nous n'avons obtenu des anticorps précipitant en présence de RNA que dans les sérums des lapins inoculés à l'aide de ribosomes provenant de *E. coli*, de *Salmonella typhimurium*, de *Proteus vulgaris* et d'*Hæmophilus influenzæ* « *b* ».

Ces antisérums contiennent par millilitre de 300 à 700 μg d'anticorps précipitant en présence de RNA. Dans le cas des antisérums obtenus à l'aide de ribosomes de *Streptococcus fæcalis*, de *Staphylococcus aureus*, de *Welchia perfringens*, d'*Alcaligenes fæcalis* ou de ribosomes d'origine animale, nous n'avons pas obtenu de précipitations en présence de RNA ribosomal ou en présence d'acide polyriboadénylique « Poly A ».

Il en est de même dans le cas d'antisérums de moutons inoculés à l'aide de *W. perfringens* ou d'*A. fæcalis*.

Notons toutefois que tous ces derniers antisérums antiribosomes qui ne donnent pas de réaction de précipitation en présence de RNA donnent une légère précipitation (100 à 200 μg d'anticorps par millilitre de sérum) en présence de ribosomes hétérologues, même lorsqu'il s'agit de ribosomes provenant d'espèces bactériennes très différentes de celles d'où proviennent les ribosomes ayant servi à l'immunisation.

Nous avons obtenu un bon titre en anticorps anti-RNA dans le sérum d'une chèvre inoculée à l'aide de ribosomes de *E. coli*, mais le titre le plus élevé a été obtenu chez le cheval immunisé à l'aide de ribosomes de *P. vulgaris* : 1 mg d'anticorps par millilitre de sérum.

Les préparations de ribosomes qui donnent les antisérums les plus riches en anticorps anti-RNA étant celles qui contiennent de l'endotoxine, nous nous sommes demandés si ceci était dû à la structure particulière des ribosomes de ces bactéries ou bien si l'endotoxine présente dans ces préparations était responsable de ces différences. Dans ce dernier cas, quel serait le rôle de celle-ci :

*a.* L'endotoxine jouerait-elle uniquement le rôle bien connu de stimulant non spécifique de la production d'anticorps, le ribosome restant l'antigène responsable de la formation des anticorps anti-RNA, ou bien

*b.* L'endotoxine contiendrait-elle un site antigénique induisant la synthèse d'anticorps qui, en plus de leur réactivité envers ce site, auraient la propriété de donner une réaction croisée avec le RNA ? Cette dernière éventualité ne semble pas se confirmer car les endotoxines isolées et purifiées à partir de préparations de ribosomes de *E. coli*, de *S. typhimurium* et de *P. vulgaris* ne précipitent pas les anticorps isolés à l'aide de Poly A à partir d'un sérum de cheval antiribosomes de *P. vulgaris*. Par contre, comme nous l'avons montré ([5]), ces anticorps sont précipités en totalité à l'aide de RNA, de polyribonucléotides ou de ribosomes.

Le sérum d'un lapin qui a reçu des ribosomes de *E. coli* séparés de l'endotoxine par précipitation à l'aide de streptomycine ne donne pas de réaction

de précipitation en présence de RNA comme le font les sérums des lapins ayant reçu, pendant le même temps, les préparations habituelles de ribosomes, en quantité analogue. Ce fait indiquerait l'intervention de l'endotoxine au moins en tant que stimulant non spécifique, dans la formation des anticorps anti-RNA.

Cette dernière constatation nous conduit à nous demander si, dans le cas des malades atteints de Lupus érythémateux disséminé, il n'y a pas eu intervention de quelque endotoxine pour déclencher la formation des anticorps anti-DNA.

3. *Anticorps anti-RNA et réactions croisées.* — Dans une Note précédente (6), nous avons montré que les anticorps anti-RNA pouvaient donner, dans certaines conditions, des réactions de précipitation avec d'autres polyélectrolytes à charge négative, comme le DNA, l'héparine ou le sulfate de dextrane. Si l'on tient compte que les antisérums sont obtenus par inoculation de ribosomes et que les anticorps sont isolés de ces antisérums par précipitation à l'aide de Poly A (fraction *a*), puis de Poly I (fraction *b*) (5), on peut considérer que ces dernières réactions de précipitation sont également des réactions croisées, le RNA lui-même présentant des interactions avec ces deux fractions d'anticorps.

Pour interpréter l'existence de toutes ces réactions croisées, nous avons émis, d'une part, l'hypothèse que le motif polyribose phosphate était responsable de ces réactions (5) et, d'autre part, l'hypothèse que les anticorps anti-RNA constituaient une classe à part de γ-globulines plus basiques que les autres γ-globulines du sérum (6).

L'existence de réactions de précipitation croisées des anticorps anti-RNA pose le problème suivant : jusqu'à quelle diversité de substrats ces réactions peuvent-elles se manifester ? Ce problème se pose d'une façon plus critique encore, comme nous le verrons plus loin, dans le cas des γ-globulines présentes dans les sérums des animaux non immunisés qui précipitent en présence du Poly I. Les anticorps antiendotoxines et antipolysaccharides en général présentent-ils des réactions croisées avec le RNA ou les polynucléotides ?

4. *Présence dans les sérums humains et dans ceux d'animaux non immunisés de γ-globulines réagissant avec le RNA* (7). — Nous avons mis en évidence l'existence de ces γ-globulines en les isolant des sérums par précipitation à l'aide de Poly I. Les γ-globulines ainsi isolées présentent de fortes interactions avec le RNA ribosomal, mais pas de précipitation; par contre, avec le RNA isolé à partir du virus de la mosaïque du Tabac (5), elles donnent une faible réaction de précipitation.

Nous nous demandons à présent s'il s'agit :

*a.* d'anticorps strictement anti-RNA;

*b.* ou bien de γ-globulines présentant des interactions avec le RNA;

*c.* ou bien d'anticorps dirigés contre d'autres sites antigéniques et donnant seulement une réaction de précipitation croisée avec les RNA.

De toute façon, si nous rencontrons des difficultés au point de vue caractérisation de la spécificité de ces γ-globulines, nous découvrons par ce fait un autre domaine d'investigation : celui de l'intervention de ces γ-globulines en tant que moyen de défense non spécifique de l'organisme. Il est possible, en effet, que ces γ-globulines, par leurs fortes interactions avec divers polyélectrolytes, de charge négative, puissent intervenir en tant qu'opsonisants au début d'une agression microbienne ou virale.

De nombreux auteurs (8) ont démontré le pouvoir opsonisant des globulines du sérum en dehors de toute immunisation, mais la spécificité de ces globulines n'a jamais été précisée.

De toute façon, si l'intervention des γ-globulines qui réagissent avec le Poly I s'avérait favorable à l'organisme, nous savons, d'une part, comment stimuler leur formation et, d'autre part, comment les séparer et les concentrer.

Leur pouvoir d'activer le complément (9) pourrait également intervenir.

Par analogie, citons le cas de la properdine qui a été caractérisée par précipitation à l'aide des polysaccharides du zymosan (10).

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) A. Tissières et J. D. Watson, *Nature*, 182, 1958, p. 778.
(2) A. Boivin et L. Mesrobeanu, *C. R. Soc. Biol.*, 113, 1933, p. 490.
(3) O. H. Lowry, N. J. Rosenbrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
(4) E. Barbu et J. Panijel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1382.
(5) E. Barbu, G. Quash et J.-P. Dandeu, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 869.
(6) E. Barbu, J.-P. Dandeu et G. Quash, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1930.
(7) E. Barbu et J.-P. Dandeu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2948.
(8) D. Rowley, *Adv. Immunology*, 2, 1962, p. 241.
(9) A. Stahl et E. Barbu, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1816.
(10) L. Pillemer, *Tr. N. Y. Acad. Sc.*, 17, 1955, p. 526.

BACTÉRIOLOGIE. — *Action sur* Mycobacterium tuberculosis *de la capréomycine* in vitro, *seule ou associée à la streptomycine, à l'I.N.H. (isonicotinique hydrazide) ou au P.A.S. (para-amino salicylate de sodium).* Note (*) de M. **Panayotis Coletsos**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La capréomycine — nouvel antibiotique en expérimentation est extraite de *Streptomyces capreolus*, sa formule chimique n'est pas encore établie définitivement. C'est son pouvoir antibiotique sur *Mycobacterium tuberculosis* (*M. t.*) *hominis* et *bovis*, son degré de coopération avec la streptomycine, l'I. N. H. ou le P. A. S. et certains aspects de la résistance biologique de *M. t.* à son égard que nous avons étudiés (**).

*Conditions expérimentales.* — Trois types de milieux favorables au développement de *M. t.* ont été utilisés : Dubos au « Tween 80 » [1], Youmans [2] et Proskauer et Beck. Ils sont répartis dans des tubes cylindriques de $220 \times 22$ mm sous le volume de 5 ml.

La capréomycine seule ou associée à la streptomycine, à l'I. N. H. ou au P. A. S. est introduite dans le milieu, avant ensemencement, sous le volume de 0,2 ml.

Pour chaque souche et pour chaque milieu, quatre gammes de six concentrations progressives permettent d'apprécier le pouvoir bacillostatique de chacun des quatre antibiotiques séparément. Six autres gammes permettent de réaliser des associations de quatre taux infrabacillostatiques de chacun des trois antibacillaires majeurs avec deux taux infrabacillostatiques différents de capréomycine.

Le graphique indique les taux de sensibilité à la capréomycine seule aux 7^e^, 14^e^ et 21^e^ jours d'incubation à 37° avec un ensemencement de $10^6$ bacilles viables du type humain et à titre d'indication, la sensibilité de ces bacilles à la streptomycine en milieu de Youmans seulement.

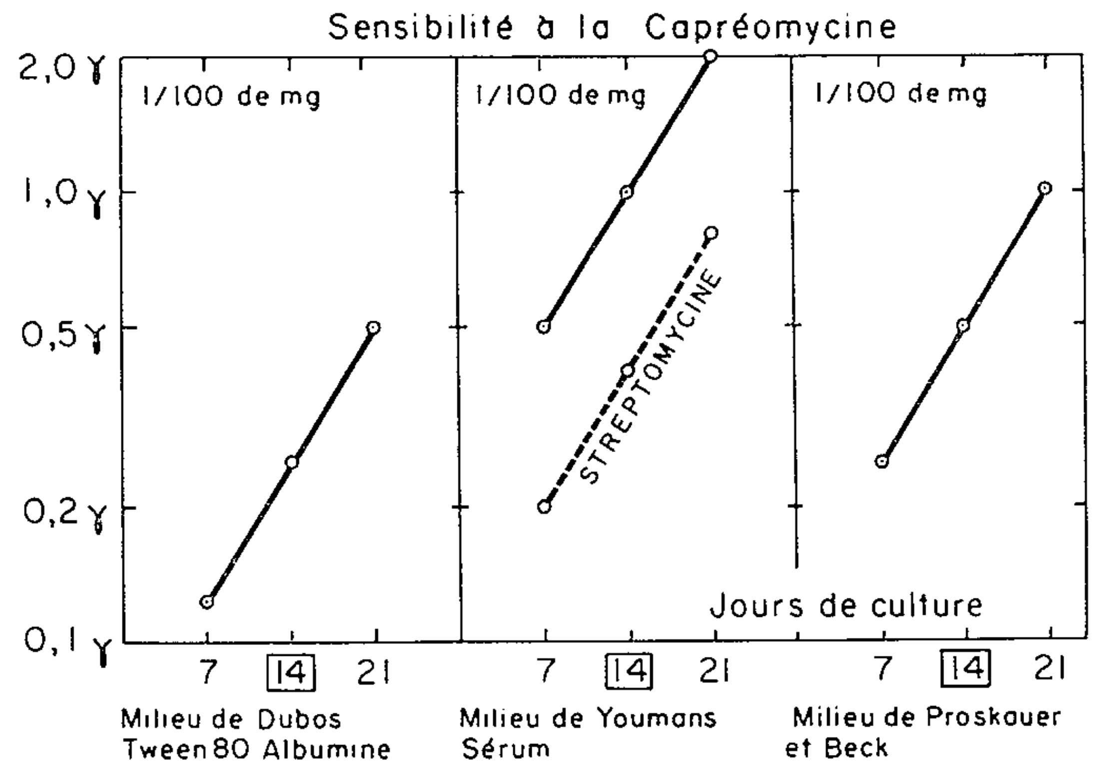
De l'ensemble de nos expériences [3] il ressort :

1° Que le taux de bactériostase à la capréomycine varie selon le type de milieu. Ainsi, pour les souches de référence humaines H 37 RV et E 5, au 14^e^ jour d'incubation — délai de lecture optimal — il a été de 0,5 μg/ml en milieu de Dubos, de 2 μg/ml en milieu de Youmans et de 1 μg/ml en milieu de Proskauer et Beck.

2° Que contrairement à ce que l'on observe avec les autres antibacillaires, *M. t. bovis* se révèle sensible à des taux de capréomycine deux et quatre fois inférieurs au taux bacillostatique pour *M. t. hominis*.

3° Qu'il n'y a pas de résistance croisée à la capréomycine chez les bacilles résistant à la streptomycine, à l'I. N. H., au P. A. S., au 1314 Th, à la cyclosérine, à la viomycine ou à la kanamycine. Par contre, nous avons

relevé une résistance « induite » unilatéralement par la capréomycine à l'égard de la viomycine et de la kanamycine, à savoir que les souches devenues résistantes à la capréomycine deviennent par surcroît et parallèlement résistantes à ces deux antibacillaires.




4° Que les associations *in vitro* de capréomycine avec chacun des trois antibacillaires majeurs, révèlent des effets de synergie en rapport avec la puissance bacillostatique du partenaire :

— Synergie très renforcée dans l'association capréomycine-I. N. H.

— Synergie renforcée dans l'association capréomycine-streptomycine.

— Synergie simple dans l'association capréomycine-P. A. S.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(**) Le Docteur B. Sureau, Médecin de l'Hôpital Pasteur nous a confié de la capréomycine-disulfate, mise à sa disposition par les laboratoires Lilly (Indianapolis, U. S. A.) aux fins de recherches cliniques.

(1) R. J. Dubos et G. Middlebrook, *Amer. Rev. Tub.*, 56, 1947, p. 334.

(2) G. P. Youmans et A. G. Karlson, *Amer. Rev. Tub.*, 55, 1947, p. 528.

(3) P. J. Coletsos et E. Oriot, *Ann. Inst. Pasteur*, 1, 1964, (sous-presse).

(*Institut Pasteur, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Résultats de la culture organotypique* in vitro *de la leucose lymphoïde de Souris.* Note (*) de M^me **Natalie Pourreau-Schneider**, présentée par M. Étienne Wolff.

Les cellules lymphoïdes malignes de souris AKR atteintes de leucose prolifèrent pendant plusieurs mois en culture organotypique tout en gardant leur morphologie caractéristique. Si l'on regreffe des cultures âgées de plusieurs semaines sur des souris AKR jeunes, un nodule tumoral local se développe deux semaines après la greffe sous-cutanée.

Nous avons montré (Ét. Wolff et N. Schneider, 1956) qu'il est possible de maintenir des cellules sarcomateuses de souris pendant de longues périodes en culture organotypique *in vitro* sur du mésonéphros d'embryon de poulet [1]. Ét. et Ém. Wolff ont ensuite adapté cette méthode à la culture de cancers d'origine humaine [2]. Dans tous les cas où les prélèvements sont riches en cellules et ont été faits dans des conditions favorables, les cellules cancéreuses prolifèrent pendant des périodes allant d'une semaine à plusieurs mois, tout en gardant leur morphologie.

En ce qui concerne la leucémie humaine, nos résultats montrent que les cellules de leucémies myéloïdes chroniques survivent environ trois semaines avec présence de mitoses. Par contre, les cellules de leucémies myéloblastiques aiguës dégénèrent très rapidement et semblent entraîner la mort du mésonéphros [3].

Dans la présente Note nous nous sommes adressée à la leucose lymphoïde de souris AKR qui a été jusqu'ici peu étudiée *in vitro*, alors que de nombreuses études ont été faites chez l'animal entier. Les prélèvements sont faits non sur des tumeurs solides qui se forment après une greffe sur l'animal hôte, mais sur de la moelle osseuse, du thymus ou des ganglions lymphatiques.

Notre but a été en premier lieu de suivre la morphologie des cellules lymphoïdes malignes en culture organotypique, en second lieu de déterminer si les explants ont gardé leur malignité pendant la culture.

Le 2 octobre 1963 nous avons mis en culture *in vitro* des fragments de tissu leucémique de souris AKR [4]. Les explants de moelle osseuse (*fig.* 1), de thymus ou de ganglion lymphatique, enveloppés d'une membrane protectrice mais sans adjonction de mésonéphros, ont périclité après une semaine. Par contre, en association avec du mésonéphros, les tissus leucémiques prospèrent après 174 jours de culture *in vitro* (17 repiquages) (*fig.* 6).

Au cours de la primoculture nous constatons que les cellules leucémiques prolifèrent surtout en bordure des tissus néphrétiques, conservant ainsi une certaine cohésion entre elles. Cependant d'autres cellules malignes se frayent des chemins entre les tubes rénaux (*fig.* 2) et colonisent les tissus mésenchymateux lâches (*fig.* 3).

Un petit nombre de cellules sanguines normales de la série granuleuse et quelques mégacaryocytes survivent encore après 7 jours, mais ces séries disparaissent au cours du premier repiquage. Seules les cellules lymphoïdes malignes continuent à proliférer après 14 jours d'incubation. Elles gardent leurs caractères morphologiques pendant la durée de la culture.

Bien que les cellules médullaires, au moment du prélèvement, ne possèdent pas une structure organisée nette, nous avons constaté au cours des premiers repiquages l'apparition d'assises de cellules monomorphes très serrées sous la capsule néphrétique périphérique (*fig.* 2). Les cellules leucémiques ont ainsi édifié en culture les structures décrites par Siegler et Rich dans le cas de leucose spontanée et Goodman et Block dans le cas du lymphosarcome de Gross (5). Il est possible que les cellules lymphoïdes malignes retrouvent dans de telles conditions des propriétés de leur tissu d'origine, qui, d'après d'autres auteurs, est vraisemblablement le thymus (6).

Dans d'autres régions les cellules leucémiques migrent entre les tubes rénaux, les glomérules et les tissus mésenchymateux (*fig.* 3). Dans les régions où elles sont moins serrées, elles gardent l'apparence de grands et moyens lymphocytes (*fig.* 5). Dans certains cas, nous constatons une colonisation intense, en couches superposées, par des cellules malignes, autour du canal de Wolff, comparable à l'invasion leucémique autour des vaisseaux sanguins de l'animal hôte (*fig.* 4). Dans de rares cas, nous avons vu des cellules lymphoïdes de souris pénétrer dans l'épithélium du canal et des tubules néphrétiques.

On observe parfois de petites régions nécrosées, avec présence de noyaux pycnotiques, dans les tissus leucémiques, dus probablement à la prolifération intense.

### Explication des Figures.

Fig. 1. — Aspect histologique de la moelle osseuse d'une souris AKR atteinte de leucose. (G × 255.)

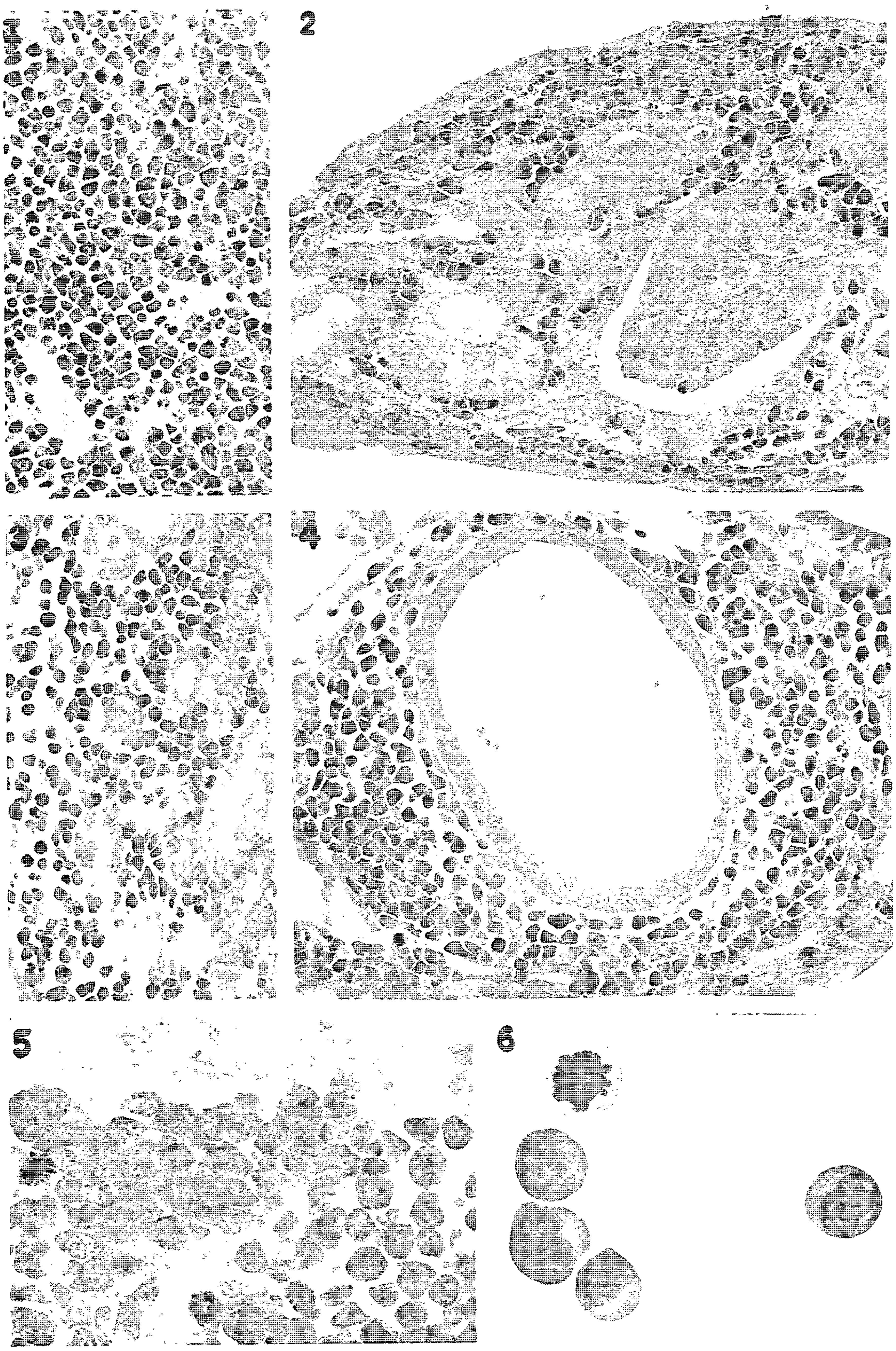
Fig. 2. — Structure lymphosarcomateuse sous la capsule néphrétique après le cinquième repiquage sur mésonéphros. Cellules monomorphes et très serrées (*en haut et en bas à gauche*). (G × 255.)

Fig. 3. — Cellules leucémiques ayant l'aspect de grands et moyens lymphocytes dans les tissus mésenchymateux. (G × 255.)

Fig. 4. — Couches pluristratifiées de cellules lymphoïdes malignes autour du canal de Wolff. (G × 255.)

Fig. 5. — Détail de la structure de la leucose cultivée. On remarquera la différence de morphologie entre les cellules très serrées (*à gauche*) et les autres (*à droite*). *En haut* de la photo on voit la capsule formée par le mésonéphros. (G × 710.)

Fig. 6. — Frottis de cellules leucémiques après 117 jours *in vitro* (11 repiquages). Noter, *en haut*, une métaphase. (G × 710.)



Le 21 janvier 1964 nous avons regreffé sur quatre souris AKR et quatre souris C 3 H-Jax âgées de deux mois [7] de la moelle osseuse leucémique cultivée pendant 111 jours (11 repiquages). Treize à quinze jours après la greffe sous-cutanée, un nodule tumoral s'est développé à l'endroit de la greffe chez toutes les souris de souche AKR. Par contre, la tumeur est apparue chez une seule des souris C 3 H, et après un délai d'un mois. L'analyse histologique des tumeurs révèle la structure typique du lymphosarcome aussi bien sur C 3 H que sur AKR.

*Conclusion.* — 1. Ces résultats montrent que les cellules leucémiques de souris AKR peuvent être maintenues en culture organotypique *in vitro* pendant de longues périodes. Elles gardent leur morphologie et prolifèrent activement dans les tissus embryonnaires de poulet comme font les cellules sarcomateuses et épithéliomateuses.

Avec les cultures de moelle osseuse leucémique de souris nous obtenons, dans certaines régions, des cellules peu serrées gardant la morphologie de grands et moyens lymphocytes; mais dans d'autres régions nous retrouvons des structures typiques de thymomes d'animaux atteints de leucose.

Ét. et Ém. Wolff ont déjà montré qu'on peut obtenir par la même méthode des structures typiques d'épithéliomas à partir de souches cellulaires telles que HeLa et Kb dont les caractères morphologiques avaient été perdus en culture histiotypique [8].

2. La malignité de ces cultures est démontrée par :

*a.* la durée de survie qui dépasse actuellement six mois;

*b.* les greffes de cellules cultivées sur souris saines de la souche AKR bien avant le développement de leucose spontanée et sur souris C 3 H dont le nombre de leucémies spontanées est très rare.

(*) Séance du 6 avril 1964.

[1] Ét. Wolff et N. Schneider, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 845; *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1291.

[2] Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3452.

[3] N. Pourreau-Schneider, C. Bernard, M. Boiron et É. Wolff, *Experimental Cell Research*, 32, 1963, p. 51.

[4] Ces souris nous ont été fournies par M. Rivière de l'Institut du Cancer.

[5] R. Siegler et M. A. Rich, *Cancer Research*, 23, 1963, p. 1669; S. B. Goodman et M. H. Block, *Cancer Research*, 23, 1963, p. 1634.

[6] D. P. Mc Endy, M. C. Boon et J. Furth, *Cancer Research*, 4, 1944, p. 377; L. Gross, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 100, 1959, p. 325; J. F. A. P. Miller, *Brit. J. Cancer*, 14, 1960, p. 83.

[7] Rappelons que les souris AKR ne développent de leucose spontanée qu'à partir de l'âge de 5 à 9 mois.

[8] Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1116.

*(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)*

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 20 AVRIL 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

---

### CORRESPONDANCE.

L'UNIVERSITÉ DE VIENNE (AUTRICHE) annonce la cérémonie qui aura lieu le jeudi 23 avril 1964, à l'occasion du 50e anniversaire de la mort d'*Eduard Suess*, qui fut Associé étranger de l'Académie.

Un télégramme sera envoyé.

MM. **ANDRÉ CAILLEUX** et **ALEXANDRE M. MONNIER** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Louis Hackspill*.

### OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **LOUIS DE BROGLIE** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *Théorie Physique et Recherche prévisionnelle. Actes du Premier Colloque international du Centre de Recherches prévisionnelles de l'École Centrale des Arts et Manufactures*, Colloque tenu sous sa présidence à Paris, les 29 et 30 mai 1962.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **ROBERT COURRIER** :

— *Recherches Histophysiologiques sur le Lobe Intermédiaire de l'Hypophyse*, par Mme HERMANCE LEGAIT.

— *Gastone Ramon*, 30 *Settembre* 1886-8 *Giugno* 1963, par M. GIANNI CIRENEI.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférence donnée au Palais de la Découverte, le 4 janvier 1964 (n° D 94), par FRANÇOIS DAGOGNET : *L'Immunité, Histoire et Méthode.*

2° Centre International de synthèse. Revue d'Histoire des Sciences et de leurs applications : *Qui a inventé la bouteille de Leyde ?* par JEAN TORLAIS.

3° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport n° 2.392 : *Étude de l'activité catalytique de la thorine pure ou contenant du cérium dans l'oxydation de l'oxyde de carbone*, par JEAN VÉRON (Thèse, Lyon).

## ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Géométrie, en remplacement de M. *Jacques Hadamard*, décédé.

64 Membres de l'Académie sont présents.

Le scrutin donne les résultats suivants :

| | 1er tour | 2e tour |
|---|---|---|
| Nombre de votants..... | 63 | 62 |
| | Nombre de suffrages. | |
| M. Paul Lévy................ | 24 | 35 |
| M. Szolem Mandelbrojt........ | 20 | 19 |
| M. Henri Cartan............. | 8 | 3 |
| M. Jean Favard.............. | 8 | 4 |
| M. Gustave Choquet.......... | 1 | — |
| M. Paul Dubreil.............. | 1 | — |
| Bulletins blancs............... | 1 | 1 |

M. **Paul Lévy**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

## DÉSIGNATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par la mort de M. *Gustave Ribaud*, pour la première ligne, M. *Francis Perrin* obtient 29 suffrages contre 17 à M. *Jean Lecomte*; il y a 2 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Lecomte* obtient 50 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

*En première ligne*....... M. **Francis Perrin**
*En deuxième ligne*....... M. **Jean Lecomte**

A 16 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 20 m.

L. B.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

## GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Nombre de points entiers d'un tétraèdre.*

Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On donne *explicitement* en fonction des entiers positifs $a$, $b$, $c$, premiers deux à deux, le nombre N de points entiers du domaine $x/a + y/b + z/c \leq 1$, X, Y, Z $\geq$ 0.

La réponse à cette question, depuis longtemps ouverte, est inattendue : l'entier N est la somme d'une fraction rationnelle en $a$, $b$, $c$ et de termes trigonométriques, au nombre de $(1/2)(a + b + c - 3)$ en général.

Théorème. — *Si les entiers positifs a, b, c sont premiers deux à deux, le nombre de points entiers situés dans ou sur le tétraèdre*

$$(0, 0, 0)\ (a, 0, 0)\ (0, b, 0)\ (0, 0, c)$$

*est*

$$N = V + \frac{S}{2} + 1 + \frac{\left(\sum ab + 1\right)^2 + \sum ab + abc\sum a}{12abc} + \alpha + \beta + \gamma,$$

*où* V *est le volume du tétraèdre,* S *l'aire réticulaire* (¹) *de sa surface, et*

$$\alpha = \frac{-1}{2a}\sum_{1}^{p=\frac{a-1}{2}} f(p), \quad (a \text{ impair}), \qquad \alpha = \frac{1}{4a} + \frac{-1}{2a}\sum_{1}^{p=\frac{a-2}{2}} f(p) \quad (a \text{ pair}).$$

*en posant*

$$\frac{\cos\dfrac{(bc-1)\pi}{a}p}{\sin\dfrac{\pi}{a}p\,\sin\dfrac{bc\pi}{a}p} = f(p).$$

*Définition analogue de* $\beta$ *et de* $\gamma$. *On convient que* $\sum_{1}^{0} f(p) = 0$.

1° Considérons le système diophantien

$$AX + BY + CZ + T = n, \qquad (A, B, C) = 1,$$
$$X, Y, Z, T \geq 0.$$

On sait que le nombre $u_n$ de ses solutions a pour fraction génératrice

$$F(t) = \frac{1}{(1 - t^A)(1 - t^B)(1 - t^C)(1 - t)} = \sum_{0}^{\infty} u_n t^n.$$

Puisque (A, B, C) = 1, le seul pôle plus que double est 1. Soit $d$ un pôle double et $r$ un pôle simple ou double.

$$F(t) = \frac{\mathfrak{A}_3}{(1-t)^4} + \frac{\mathfrak{A}_2}{(1-t)^3} + \frac{\mathfrak{A}_1}{(1-t)^2} + \frac{\mathfrak{A}_0}{1-t} + \sum \frac{\mathfrak{B}_d}{(1-dt)^2} + \sum \frac{\mathfrak{C}_r}{1-rt}.$$

Par suite,

$$u_n = \mathfrak{A}_3 C^3_{n+3} + \mathfrak{A}_2 C^2_{n+2} + \mathfrak{A}_1 C^1_{n+1} + \mathfrak{A}_0 + C^1_{n+1} \sum \mathfrak{B}_d d^n + \sum \mathfrak{C}_r r^n.$$

On trouve ainsi que le pôle 1 fournit pour les trois premiers termes de $u_n$ :

$$\frac{1}{6\,\mathrm{ABC}} n^3 + \frac{\sum \mathrm{A} + 1}{4\,\mathrm{ABC}} n^2 + \frac{\left(\sum \mathrm{A} + 1\right)^2 + \sum \mathrm{AB} + \sum \mathrm{A}}{12\,\mathrm{ABC}} n.$$

2° Le système proposé

$$\frac{X}{a} + \frac{Y}{b} + \frac{Z}{c} \leqq 1, \qquad X, Y, Z \geqq 0,$$

a autant de solutions que

$$(1) \qquad \begin{cases} bcX + caY + abZ + T = abc = n, \\ X, Y, Z \geqq 0 \end{cases}$$

et comme on suppose $a$, $b$, $c$ premiers deux à deux, $(bc, ca, ab) = 1$.

La fraction génératrice du nombre $u_n$ de solutions de (1) est donc

$$G(t) = \frac{1}{(1-t^{bc})(1-t^{ca})(1-t^{ab})(1-t)},$$

qui, d'après 1°, donne

$$u_n = \frac{1}{6a^2b^2c^2} n^3 + \frac{\sum ab + 1}{4a^2b^2c^2} n^2 + \left[\frac{\left(1 + \sum ab\right)^2 + \sum ab + abc \sum a}{12a^2b^2c^2} + \sum \mathfrak{B}_d d^n\right] n + 1,$$

où le terme final est 1 [car pour $n = 0$ le système (1) a juste une solution] et où $\sum \mathfrak{B}_d d^n$ provient des racines doubles $d$ du dénominateur, c'est-à-dire des racines de $(1-t^a)(1-t^b)(1-t^c)$, autres que 1. En remplaçant $n$ par la valeur $abc$ et en observant que $d^{abc} = 1$, on a donc

$$(2) \qquad N = \frac{abc}{6} + \frac{\sum ab + 1}{4} + 1 + \frac{\left(\sum ab + 1\right)^2 + \sum ab + abc \sum a}{12\,abc} + abc \sum \mathfrak{B}_d.$$

Or $abc/6$ est le volume V du tétraèdre, et $\left(\sum ab + 1\right)/2$ est l'aire réticulaire S de sa surface. Il reste à calculer $\sum \mathfrak{B}_d$.

3° Soient $A = e^{i\alpha}$ et $A' = e^{-i\alpha}$ deux pôles doubles de $G(t)$, racines conjuguées distinctes de $1 - t^a = 0$. Dans la décomposition de $G(t)$ en

éléments simples considérons le terme $\mathfrak{B}_A/(1-At)^2$. $\mathfrak{B}_A$ est la limite quand $t \to A'$ de

$$(1-At)^2 G(t) = \left(\frac{1-At}{1-t^a}\right)^2 \frac{1}{(1-t)\left[1+t^a+t^{2a}+\ldots+t^{(b-1)a}\right]\left[1+t^a+t^{2a}+\ldots+t^{(c-1)a}\right](1-t^{bc})}.$$

Comme $(1-At)/(1-t^a) \to 1/a$ et que $A'^{ka}=1$ quel que soit l'entier $k$,

$$\mathfrak{B}_A = \frac{1}{a^2 bc(1-A')(1-A'^{bc})}.$$

En remarquant que

$$\frac{1}{1-e^{-ki\alpha}} = \frac{-e^{\frac{\pi+k\alpha}{2}i}}{2\sin\frac{k\alpha}{2}},$$

on voit que $\mathfrak{B}_A$ et $\mathfrak{B}_{A'}$ s'écrivent

$$\mathfrak{B}_A = \frac{e^{\left(\pi+\frac{1+bc\alpha}{2}\right)i}}{4a^2bc\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{bc\alpha}{2}}, \qquad \mathfrak{B}_{A'} = \frac{e^{\left(\pi-\frac{1+bc\alpha}{2}\right)i}}{4a^2bc\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{bc\alpha}{2}}.$$

D'où

$$abc(\mathfrak{B}_A+\mathfrak{B}_{A'}) = \frac{-\cos\frac{1+bc}{2}\alpha}{2a\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{bc\alpha}{2}}.$$

Distinguons alors deux cas :

I. *a est impair.* — Dans $\alpha=(2\pi/a)\,p$, le facteur $p$ prend les valeurs entières de 1 à $(a-1)/2$. Donc les racines de $1-t^a$, autres que 1, introduisent dans le terme final de (2)

$$\alpha_1 = \frac{-1}{2a}\sum_{1}^{p=\frac{a-1}{2}} \frac{\cos\frac{(bc+1)\pi}{a}p}{\sin\frac{\pi}{a}p\,\sin\frac{bc\pi}{a}p} = \frac{-1}{2a}\sum_{1}^{p=\frac{a-1}{2}} f(p).$$

II. *a est pair.* — La racine $(-1)$ de $1-t^a=0$, pôle double de $G(t)$, donne

$$\mathfrak{B}_{-1} = \frac{1}{a^2(1+1)bc\left[1-(-1)^{bc}\right]} = \frac{1}{4a^2bc},$$

car $b$ et $c$, premiers avec $a$, sont impairs. D'autre part, dans $\alpha=(2\pi/a)\,p$ le facteur $p$ prend les valeurs entières de 1 à $(a-2)/2$. Par suite,

$$\alpha_1 = \frac{1}{4a} + \frac{-1}{2a}\sum_{1}^{p=\frac{a-2}{2}} f(p).$$

Si $a = 1$, $1 - t^a$ n'introduit pas de pôle double dans G $(t)$, et si $a = 2$, $1 - t^a$ y introduit le seul pôle double $(-1)$. Il faut donc convenir que $\sum_1^0 f(p) = 0$.

Par permutation circulaire de $a$, $b$, $c$, on obtient de même $\beta_1$ et $\gamma_1$.

*Remarques.* — 1° Comme N est entier, *il suffit de calculer* $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ *à* 0,1 *près.*

2° Comme $(1/4) \sum 1/a + 1/12\, abc < 1/2$, la formule peut encore s'écrire grâce au signe || || (entier le plus voisin)

$$N = \left\| V + \frac{S}{2} + 1 + \frac{1}{4} \sum a + \frac{1}{12} \sum \frac{ab}{c} + \alpha + \beta + \gamma \right\|.$$

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) Rappelons que l'*aire réticulaire* d'un polyèdre à sommets entiers s'obtient en prenant comme unité dans chaque plan P la maille du réseau $P \cap G$, intersection de P avec le réseau fondamental G.

(11, *rue de Bruges, Strasbourg.*)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Un théorème d'unicité de solutions faibles d'équations hyperboliques.* Note (*) de Mme **Yvonne Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

Démonstration d'un théorème d'unicité pour l'adjoint d'un opérateur satisfaisant à une condition d'existence de solutions faibles de Leray-Dionne. Unicité de la solution de $\square u + u^p = f$, $p = 3$, $n$ quelconque.

Nous allons démontrer un théorème d'unicité pour les solutions faibles de certaines équations hyperboliques linéaires ou non linéaires en nous basant sur un théorème d'existence dû à J. Leray [1], une méthode d'intégration sur un contour dont le principe remonte à Holmgrem et une régularisation.

Théorème. — *Soit une équation aux dérivées partielles linéaire d'ordre* $m + 1 > 1$, *sur* $\mathbf{R}^n$

$$(1)\quad a(x, D)u \equiv \sum_{|\alpha| \leq m+1} a_\alpha D^\alpha u = 0, \qquad \alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_n), \qquad D^\alpha = \left(\frac{\partial}{\partial x^1}\right)^{\alpha_1} \cdots \left(\frac{\partial}{\partial x^n}\right)^{\alpha_n}.$$

*Si l'opérateur a est régulièrement hyperbolique et* [2] $\in V_2^m$, *c'est-à-dire si tous les coefficients sont de carré sommable* $(a_\alpha \in W_2)$, *les coefficients principaux étant de plus des fonctions bornées ainsi que leurs dérivées premières au sens des distributions* $(a_\alpha \in V_\infty^1,\ |\alpha| = m + 1)$, *l'équation adjointe*

$$(2)\quad a^*(x, D)v \equiv \sum (-1)^{|\alpha|} D^\alpha (a_\alpha v) = 0,$$

*a une solution unique à support compact vers le passé* [4] *dans* $W_2^1$.

*Démonstration.* — L'existence de $u \in W_2^m$ et l'unicité seulement pour $u \in W_2^{m-1}$ figure dans J. Leray [1] et P. Dionne [3] pour l'opérateur $a$. Montrons l'unicité pour $a^*$ dans $W_2^1$.

Soit $\varphi$ une fonction indéfiniment différentiable à support S compact $(\varphi \in \mathcal{D})$, l'équation

$$(3)\quad au = \varphi$$

a, d'après le théorème d'existence, une solution $u \in W_2^m$ ayant pour support l'émission rétrograde de S (et satisfaisant à l'inégalité énergétique). Si $v \in W_2^1$, les produits $vau$ et $ua^*v$ peuvent être définis au sens des distributions pour $m \geq 1$ de la façon naturelle suivante : soit $\psi \in \mathcal{D}$, $\langle\ \rangle$ et $((\ ))$ le produit scalaire au sens des distributions et au sens de $W_2$ respectivement, on pose

$$(4)\quad \langle vau, \psi \rangle = \sum_{|\alpha| \leq m} ((a_\alpha D^\alpha u, v\psi)) - \sum_{|\alpha| = m+1} ((D^{\alpha-1} u, D^1 a_\alpha v\psi)), \qquad \text{où} \quad D^{\alpha-1}D^1 = D^\alpha.$$

et, de manière analogue, en s'inspirant des relations usuelles pour aboutir à un produit scalaire défini dans $W_2$,

$$(5)\qquad \langle ua^{\star}v, \psi\rangle = \sum_{|\alpha|\leq m} ((a_{\alpha}v, D^{\alpha}(u\psi))) - \sum_{|\alpha|=m+1} ((D^{1}(a_{\alpha}v), D^{\alpha-1}(u\psi))),$$

on vérifie aisément que les produits ainsi définis satisfont à l'identité classique

$$(6)\qquad vau - ua^{\star}v = \frac{\partial}{\partial x^{i}} h^{i},$$

où les $h^{i}$ sont des distributions d'ordre $\leqq m - 1$, dépendant de façon linéaire et homogène de $u$ et de ses dérivées d'ordre $\leqq m$ d'une part, de $v$ et de ses dérivées d'ordre $\leqq m$ d'autre part.

Régularisons (6) par une fonction $\theta \in \mathcal{D}$, la convolution avec une fonction à support compact commutant avec les dérivations partielles, on a

$$(7)\qquad (vau - ua^{\star}v) \star \theta = \frac{\partial}{\partial x^{i}} (h^{i} \star \theta).$$

Si $v$ est une solution de $a^{\star}v = 0$ et $u$ de $au = \varphi$ l'intégration de (7) sur un domaine compact $\Delta$ de frontière $\mathcal{F}\Delta$ donne, par application de la formule de Stokes ([5])

$$(8)\qquad \int_{\Delta} (v\varphi \star \theta)\, dx^{1} \ldots dx^{n} = \int_{\mathcal{F}\Delta} (h^{i} \star \theta)\, dx^{1} \ldots d\hat{x}^{i} \ldots dx^{n}.$$

Si $v$ est à support compact vers le passé, l'intersection $\mathcal{J}$ de son support et de l'émission rétrograde de $\varphi$ (support de $u$) est compacte. Choisissons $\Delta$ contenant $\mathcal{J}$ dans son intérieur et tel que sa frontière soit à une distance $\rho > 0$ de $\mathcal{J}$. Prenons pour $\theta$ une fonction dont le support ait un diamètre $< \rho$. Les distributions $h^{i}$ ayant leur support dans $\mathcal{J}$, les fonctions $h^{i} \star \theta$ sont alors nulles sur $\mathcal{F}\Delta$, d'où

$$(9)\qquad \int_{\Delta} (v\varphi \star \theta)\, dx^{1} \ldots dx^{n} = 0.$$

Il suffit maintenant de prendre pour $\theta$ une suite de fonctions tendant vers la mesure de Dirac $\delta$ pour conclure que, pour tout $\varphi \in \mathcal{D}$

$$(10)\qquad \int v\varphi\, dx^{1} \ldots dx^{n} = 0,$$

donc que $v$ est nul presque partout.

Corollaire. — *Le problème de Cauchy sur une hypersurface spatiale pour l'équation*

$$(11)\qquad \square u + u^{p} = f, \qquad \square = \frac{\partial^{2}}{\partial x_{0}^{2}} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial^{2}}{\partial x_{i}^{2}} \qquad (f,\ \text{distribution arbitraire})$$

*a une solution unique* $u \in W_2^1 \cap L_{2(p-1)}$

*Démonstration.* — Soient $u_1$ et $u_2$ deux solutions de (11) prenant les mêmes valeurs initiales sur une hypersurface orientée dans l'espace, ou plus généralement coïncidant dans le complémentaire d'un ensemble compact vers le passé [un procédé dû à Schwartz ([6]) ramène le premier cas au deuxième]. La fonction $v = u_1 - u_2$ a son support compact vers le passé et vérifie

$$\square v + v(u_1^{p-1} + u_2 u_1^{p-2} + \ldots + u_2^{p-2} u_1 + u_2^{p-1}) = 0,$$

c'est-à-dire une équation linéaire autoadjointe dont les coefficients vérifient les hypothèses du théorème 1 si $u_1$ et $u_2 \in L_{2(p-1)}$ (seulement sur tout compact pour $p > 3$, mais le théorème reste valable dans ces conditions, $u$ n'ayant besoin que d'exister sur un compact pour la démonstration). On en déduit $v = 0$ si $v \in W_2^1$.

Ce corollaire montre l'unicité dans le cas $p = 3$, $n$ quelconque ([7]) de la solution globale construite par Lions [([8])] pour l'équation (11) (cette solution est dans $W_2^1 \cap L_{p+1}$).

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) J. Leray, *Hyperbolic differential equation*, I. A. S., Princeton, 1952.

([2]) Notations de P. Dionne ([3]), $w_2^\mu$ fonctions de carré sommable ainsi que leurs dérivées d'ordre $\leq \mu$ sur une bande.

([3]) P. Dionne, *Problème de Cauchy pour les équations hyperboliques* (*Thèse*, Paris, 1962 et *J. Anal. Math.*, 1962.

([4]) *Cf.* définition dans Leray ([1]) : un ensemble compact vers le passé a une intersection compacte avec l'émission rétrograde de tout compact (ensemble des lignes temporelles issues de ce compact).

([5]) $d\hat{x}^i$ signifie que $dx^i$ ne figure pas dans le produit $dx^1 \ldots dx^n$.

([6]) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Hermann, Paris, 1950-1951.

([7]) L'unicité et la régularité ont été démontrés par Jorgens pour $p = 3$, $n = 3$.

([8]) G. L. Lions, $\square u + u^p = f$; *Séminaire Leray sur les équations aux dérivées partielles*, 1963. *Voir* aussi, sur le même sujet, par une méthode différente : I. E. Segal, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 1963.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur le groupe d'automorphismes de la variété affine des connexions linéaires invariantes d'un espace homogène.* Note (*) de M. **Nguyen-Van-Hai**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Étude de l'espace des connexions linéaires invariantes d'un espace homogène admettant de telles connexions. Rôle du normalisateur du groupe d'isotropie.

Soit $V_n = G/H$ un espace homogène à connexion linéaire invariante par G, G étant un groupe de Lie connexe et effectif et H, le groupe d'isotropie en un point $x_0$ de $V_n$, supposé connexe. L'algèbre de Lie de G (resp. H) sera notée $G$ (resp. $H$).

1. Si D désigne l'opérateur de dérivation covariante relatif à une connexion linéaire invariante $\Gamma$, $p$ la projection canonique de G sur G/H et $\rho$ la représentation linéaire du groupe H dans l'espace vectoriel $T_{x_0}$ tangent en $x_0$ à $V_n$, on sait que dans les hypothèses précédentes :

1° $\rho$ est une représentation fidèle de H dans $T_{x_0}$ ;

2° l'application linéaire $\gamma$ de $G$ dans l'espace E des endomorphismes de $T_{x_0}$ définie par

$$(1)\qquad (D_{p'\lambda} Z_\mu)_{x_0} = \gamma(\mu)\,(p'\lambda), \qquad \lambda,\ \mu \in G,$$

$Z_\mu$ étant un champ de Killing de $V_n$, vérifie les relations suivantes :

$$(A)\qquad \sigma \in H, \qquad \gamma(\sigma) = \rho(\sigma)$$

(par abus de notation, le même $\rho$ désigne la représentation de $H$ dans $T_{x_0}$),

$$(B)\qquad \sigma \in H,\quad \mu \in G,\qquad [\rho(\sigma), \gamma(\mu)] = \gamma([\sigma, \mu]).$$

Cette dernière relation (B) est équivalente à la suivante :

$$(B')\qquad h \in H,\quad \mu \in G,\qquad \rho(h) \circ \gamma(\mu) \circ \rho(h^{-1}) = \gamma(Ad(h)\,\mu).$$

2. Considérons la suite exacte :

$$o \to H \xrightarrow{i} G \xrightarrow{p} G/H \to o,$$

qui entraîne que la suite suivante est exacte :

$$o \to \mathrm{Hom}_H(G/H, E) \to \mathrm{Hom}_H(G, E) \to \mathrm{Hom}_H(H, E).$$

L'indice $H$ signifie que seules les applications linéaires vérifiant (B) sont à considérer. Si l'on associe à chaque connexion linéaire invariante par G une application linéaire $\gamma \in \mathrm{Hom}_H(G, E)$, alors d'après (A), toutes ces applications linéaires $\gamma$ ont la même image $\rho$ dans $\mathrm{Hom}_H(H, E)$ qui est leur restriction à $H$.

L'ensemble des éléments de $\mathrm{Hom}_H(G, E)$ constitue un espace vectoriel sur le corps des réels **R** dans lequel est appliqué d'une manière injective

l'espace vectoriel sur **R** des éléments de $\mathrm{Hom}_H(G/H, \mathrm{E})$. Or $\mathrm{Hom}_H(G/H, \mathrm{E})$ est composé d'éléments $\varphi$ tels que d'après (B) on ait

$$\sigma \in H, \quad X, Y \in G/H, \qquad \rho(\sigma)(\varphi(X)Y) - \varphi(X)(\rho(\sigma)Y) = \varphi(\rho(\sigma)X)Y,$$

ou en associant à chaque $\varphi$ une forme bilinéaire $\psi$ de $G/H \times G/H$ à valeurs vectorielles dans $G/H$, on ait :

$$\varphi(X)Y = \psi(X, Y)$$

et

$$\rho(\sigma)\psi(X, Y) = \psi(\rho(\sigma)X, Y) + \psi(X, \rho(\sigma)Y)$$

pour tout $\sigma \in H$, X, $Y \in G/H$; ainsi $\psi$ est invariante par l'algèbre de Lie $\tilde{H}$ du groupe linéaire d'isotropie $\tilde{\mathrm{H}}$ en $x_0$.

Fixons dans $\mathrm{Hom}_H(G, \mathrm{E})$ l'application linéaire $\gamma$ qui correspond à la connexion linéaire invariante $\Gamma$ donnée. Toute autre connexion linéaire invariante par G s'obtient en ajoutant à $\gamma$ un élément $\varphi$ de $\mathrm{Hom}_H(G/H, \mathrm{E})$.

Ainsi toutes les connexions linéaires invariantes par G de l'espace homogène $\mathrm{V}_n = \mathrm{G/H}$ forment une sous-variété affine de l'espace $\mathrm{Hom}_H(G, \mathrm{E})$.

Proposition 1. — *Dans un espace homogène* $\mathrm{V}_n = \mathrm{G/H}$ *à connexion linéaire invariante par* G (G *connexe effectif et* H *connexe*), *l'ensemble de toutes les connexions invariantes par* G *constituent dans l'espace vectoriel* $\mathrm{Hom}_H(G, \mathrm{E})$ *une sous-variété affine* W *attachée à l'espace vectoriel des éléments* $\varphi$ *de* $\mathrm{Hom}_H(G/H, \mathrm{E})$ *dont l'origine a pour image dans* $\mathrm{Hom}_H(H, \mathrm{E})$ *la représentation linéaire fidèle* $\rho$ *de* $H$ *dans* $\mathrm{T}_{x_0}$, *cet espace* $\mathrm{Hom}_H(G/H, \mathrm{E})$ *étant considéré comme plongé dans l'espace* $\mathrm{Hom}_H(G, \mathrm{E})$.

3. Considérons maintenant le normalisateur N(H) de H dans G qui est un groupe d'automorphismes de l'espace homogène $\mathrm{V}_n = \mathrm{G/H}$ : il opère sur $\mathrm{V}_n$ suivant la relation :

$$s \in \mathrm{N}(\mathrm{H}), \quad g \in \mathrm{G}, \quad g\mathrm{H} \in \mathrm{V}_n, \qquad g\mathrm{H}s = gs\mathrm{H} \in \mathrm{V}_n.$$

Étudions son action sur la sous-variété affine W des connexions linéaires invariantes de $\mathrm{V}_n = \mathrm{G/H}$. Pour tout $s \in \mathrm{N}(\mathrm{H})$, $\mathrm{A}ds$ est un endomorphisme de l'espace tangent $\mathrm{T}_{x_0}$.

Nous définissons comme suit une représentation $\mathcal{R}$ de N(H) dans l'espace vectoriel $\mathrm{Hom}_H(G/H, \mathrm{E})$ :

$$(2) \quad \varphi \in \mathrm{Hom}_H(G/H, \mathrm{E}), \quad s \in \mathrm{N}(\mathrm{H}), \quad \mathrm{A} \in G/H, \qquad (\mathcal{R}(s)\varphi)(\mathrm{A}) = \mathrm{A}d(\mathrm{A}d(s))\,\varphi(\mathrm{A}d(s^{-1})\mathrm{A}).$$

Vérifions qu'il s'agit bien d'une représentation; remarquons d'abord que, d'après les hypothèses, la représentation $\rho$ de H dans $\mathrm{T}_{x_0}$ étant fidèle, nous pouvons poser :

$$\rho(h) = \mathrm{A}d(h) \quad \text{pour tout } h \in \mathrm{H}.$$

Ensuite un élément $\varphi$ appartient à $\mathrm{Hom}_H(G/H, \mathrm{E})$, si et seulement si $\varphi$ satisfait à (B′) :

$$h \in \mathrm{H}, \quad \mathrm{A} \in G/H, \quad \begin{cases} \varphi(\mathrm{A}d(h)\mathrm{A}) = \mathrm{A}d(\rho(h))\,\varphi(\mathrm{A}) \\ \quad \text{ou} \\ \varphi(\mathrm{A}d(h)\mathrm{A}) = \mathrm{A}d(\mathrm{A}d(h))\,\varphi(\mathrm{A}). \end{cases}$$

Nous allons montrer que l'espace vectoriel $\mathrm{Hom}_H(G/H, E)$ reste stable sous l'action de $\mathcal{R}(s)$, pour tout $s \in N(H)$.

En effet, on a, d'après (2),

$$\varphi \in \mathrm{Hom}_H(G/H, E), \quad s \in N(H), \quad h \in H, \quad A \in G/H,$$
$$(\mathcal{R}(s)\varphi)(Ad(h)A) = Ad(Ad(s))\,\varphi(Ad(s^{-1})Ad(h)(A)),$$
$$= Ad(Ad(s))\,\varphi(Ad(s^{-1}h)(A)).$$

Comme $s^{-1}h = h's^{-1}$ pour $h, h' \in H$, $s \in N(H)$, on en déduit :

$$(\mathcal{R}(s)\varphi)(Ad(h)A) = Ad(Ad(s))\,\varphi(Ad(h's^{-1})(A)),$$
$$= Ad(Ad(s))\,Ad(Adh')\,\varphi(Ad(s^{-1})A)$$
$$= Ad(Ad(sh'))\,\varphi(Ad(s^{-1})A)$$
$$= Ad(Ad(hs))\,\varphi(Ad(s^{-1})A) = Ad(Ad(h))\,(\mathcal{R}(s).\varphi)(A),$$

ce qui montre que

$$\mathcal{R}(s)\,\varphi \in \mathrm{Hom}_H(G/H, E).$$

Vérifions maintenant que $\mathcal{R}$ est une représentation de N (H) dans $\mathrm{Hom}_H(G/H, E)$ :

$$s, s' \in N(H), \quad (\mathcal{R}(s')\,\mathcal{R}(s)\varphi))(A) = Ad(Ad(s'))\,(\mathcal{R}(s)\varphi)\left(Ad(s'^{-1})A\right),$$
$$= Ad(Ad(s'))\,Ad(Ad(s))\,\varphi\left(Ad(s^{-1})Ad(s'^{-1})A\right),$$
$$= Ad(Ad(s's))\,\varphi\left(Ad(\overline{s's}^{\,1})A\right),$$
$$= (\mathcal{R}(s's)\varphi)(A),$$

d'où :

$$\mathcal{R}(s')\,\mathcal{R}(s) = \mathcal{R}(s's) \quad \text{pour tout } s, s' \in N(H).$$

Les opérations de N (H) laissent invariante la sous-variété affine W' des connexions linéaires invariantes *sans torsion* de $V_n$.

En effet, si $\varphi \in \mathrm{Hom}_H(G/H, E)$ est sans torsion, elle vérifie la relation :

$$(A_1) \qquad A, B \in G/H, \quad \varphi(A)B - \varphi(B)A = [A, B].$$

On en déduit pour tout $s \in N(H)$ :

$$\varphi(Ad(s^{-1})A)(Ad(s^{-1})B) - \varphi(Ad(s^{-1})B)(Ad(s^{-1})A) = Ad\,s^{-1}[A, B]$$

ou :

$$Ads[\varphi(Ad(s^{-1})A)(Ad(s^{-1})B) - \varphi(Ad(s^{-1})B(Ad(s^{-1})A] = [A, B],$$

ce qui donne

$$Ad(Ads)\,\varphi(Ad(s^{-1})A)B - Ad(Ads)\,\varphi(Ad(s^{-1})B)A = [A, B]$$

ou

$$(\mathcal{R}(s)\varphi)(A)B - (\mathcal{R}(s)\varphi)(B)A = [A, B].$$

Enfin les connexions linéaires invariantes de $V_n = G/H$ qui restent fixes par les opérations de N (H) sont celles qui satisfont à la relation

$$(\mathcal{R}(s)\varphi)(A) = \varphi(A) \quad \text{pour tout } s \in N(H),\ A \in G/H,$$

soit

$$\varphi(\mathrm{Ad}(s)\,X) = \mathrm{Ad}(s)\circ\varphi(X)\circ\mathrm{Ad}(s^{-1}).$$

PROPOSITION 2. — *Dans un espace homogène* $V_n = G/H$ *à connexion linéaire invariante par* G (G *connexe et effectif*, H *connexe*), *le normalisateur* N (H) *de* H *dans* G *opère suivant la relation*

$$(2)\quad \varphi\in \mathrm{Hom}_H(G/H, E),\quad s\in N(H),\quad X\in G/H,\qquad (\mathcal{R}(s)\,\varphi)(X) = \mathrm{Ad}(\mathrm{Ad}(s))\,\varphi(\mathrm{Ad}(s^{-1})\,X)$$

*comme un groupe d'automorphismes de l'espace vectoriel* $\mathrm{Hom}_H(G/H, E)$ *des connexions linéaires invariantes par* G *de* $V_n$. *Il laisse invariant le sous-espace vectoriel des connexions linéaires invariantes sans torsion et fixes les connexions linéaires invariantes* $\varphi$ *telles que*

$$\varphi(\mathrm{Ad}(s)\,X) = \mathrm{Ad}(\mathrm{Ad}s)\,\varphi(X),\qquad s\in N(H),\quad X\in G/H.$$

(*) Séance du 1er avril 1964.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces infinitésimaux; algèbre de Lie graduée associée à un espace infinitésimal de Cartan.* Note (*) de M. **Constantino M. de Barros**, présentée par M. René Garnier.

Extensions de l'opérateur produit intérieur et de la dérivation de Lie. Théorie générale dans le cadre des espaces infinitésimaux de Cartan des covariants différentiels qui apparaissent en Géométrie différentielle. Algèbres infinitésimales graduées. Formalisme d'É. Cartan.

Cette Note fait suite à la Note (1) antérieure dont nous reprenons la terminologie et les notations.

1. *L'opérateur* $\pi$. — Soient $\mathfrak{X}$ et V deux espaces (K, F)-linéaires. L'extension de la loi externe sous-jacente au F-module V donne naissance sur $A_F(\mathfrak{X}, V)$ à une loi externe de module gradué de type Z à degrés positifs sur l'anneau gradué $A_F(\mathfrak{X}, F)$ ayant par produit le produit de Grassmann associé à F. Si $R \in A_F^r(\mathfrak{X})$ et S est un élément de $A_F^s(\mathfrak{X}, V)$, et si l'on pose

$$\langle \mathfrak{X}_{(r+s-1)}, \pi(R)\,S \rangle = \sum_{I_r, J_{s-1}} \varepsilon_{IJ} \langle \langle \mathfrak{X}_I, R \rangle \wedge \mathfrak{X}_J, S \rangle,$$

où $I = I_r$ et $J = J_{s-1}$; alors $\pi$ est une application $A_F(\mathfrak{X}, F)$-linéaire du $A_F(\mathfrak{X}, F)$-module $A_F(\mathfrak{X})$ dans le F-module des F-endomorphismes gradués de $A_F(\mathfrak{X}, V)$ telle que

$$\pi(R)\,(A_F^s(\mathfrak{X}, V)) \subset A_F^{s+r-1}(\mathfrak{X}, V),$$
$$\pi(R)\,(\omega \wedge S) = (\pi(R)\,\omega) \wedge S + (-1)^{q(r-1)} \omega \wedge (\pi(R)\,S),$$

où $\omega \in A_F^q(\mathfrak{X}, F)$,

$$[\pi(R), \pi(S)]\,T = \{\pi(\pi(R)\,S) - (-1)^{(r-1)(s-1)} \pi(\pi(S)\,R)\}\,T,$$
$$\pi(R)\,(A_F^{r-1}(\mathfrak{X}, V)) = \{0\}, \qquad \pi(R)\,1_{\mathfrak{X}} = R \qquad \text{et} \qquad \pi(1_{\mathfrak{X}})\,R = rR,$$

où $1_{\mathfrak{X}}$ est l'application identité de $\mathfrak{X}$.

Si $\mathfrak{X}$ est libre et de dimension finie, alors $\pi$ est un isomorphisme de $A_F^r(\mathfrak{X})$ dans le F-module, noté $\mathcal{D}_{K,\pi}^{r-1}(A_F(\mathfrak{X}^*))$, des dérivations de degrés $r - 1$ et triviales sur $A_F^0(\mathfrak{X}^*)$. Ces dérivations sont parfaitement caractérisées par leur comportement sur une base de $\mathfrak{X}^*$.

2. *Le covariant différentiel* $\boxtimes$. — Soit $\mathfrak{X}$ un espace de Cartan sur (K, F). Si $R \in A_F^r(\mathfrak{X})$ et $\omega \in A_F^q(\mathfrak{X}, F)$, on pose

$$\langle \mathfrak{X}_{(r+q)}, \boxtimes(R)\,\omega \rangle = \sum_{I_r, J_q} \varepsilon_{IJ} \{ \langle \mathfrak{X}_I, R \rangle \langle \mathfrak{X}_J, \omega \rangle - \langle \langle \mathfrak{X}_I, R \rangle \,\square\, \mathfrak{X}_J, \omega \rangle \}$$
$$+ (-1)^{r-1} \sum_{H_2, I_{r-1}, J_{q-1}} \varepsilon_{HIJ} \langle \langle [\mathfrak{X}_H] \wedge \mathfrak{X}_I, R \rangle \wedge \mathfrak{X}_J \rangle,$$

où $[\mathfrak{X}_{\rm H}] = [X_{h_1}, X_{h_2}]$. En particulier, pour $\omega$ et R de degrés 1, on a

$$((\boxtimes R)\,\omega)(X, Y) = R(X)\,\omega(Y) - R(Y)\,\omega(X)$$
$$+ \omega([R(X), Y]) + \omega([X, R(Y)]) - \omega(R[X, Y])).$$

$\boxtimes$ est une application K-linéaire de $A_F(\mathfrak{X})$ dans le F-module $\mathcal{D}_K(A_F(\mathfrak{X}, F))$ telle que $\boxtimes(X) = \theta(X)$ si $X \in \mathfrak{X}$ et

$$\boxtimes(R)\,(A_F^q(\mathfrak{X}, F)) \subset A_F^{r-q}(\mathfrak{X}, F),$$
$$\boxtimes(R) = [\pi(R), d], \qquad \boxtimes(1_{\mathfrak{X}}) = d,$$
$$\boxtimes(\omega \wedge R) = \omega \wedge \boxtimes(R) + (-1)^{q+r}\pi((d\omega) \wedge R),$$
$$[\boxtimes(R), \omega \wedge \boxtimes(S)] = (\boxtimes(R)\,\omega) \wedge \boxtimes(S) + (-1)^{qr}\omega \wedge [\boxtimes(R), \boxtimes(S)].$$

$\mathfrak{X}$ est différentiel si, et seulement si $[d, \boxtimes(R)] = 0$.

3. *Algèbre de Lie graduée associée à un espace infinitésimal de Cartan.* — Si $R \in A_F^r(\mathfrak{X})$ et $S \in A_F^s(\mathfrak{X})$, on pose

$$\langle \mathfrak{X}_{r+s}, [R, S] \rangle = \sum_{I_r, J_s} \varepsilon_{IJ} \{ [\langle \mathfrak{X}_I, R \rangle, \langle \mathfrak{X}_J, S \rangle]$$
$$- \langle \langle \mathfrak{X}_I, R \rangle \square \mathfrak{X}_J, S \rangle + \langle \langle \mathfrak{X}_J, S \rangle \square \mathfrak{X}_I, R \rangle \}$$
$$- (-1)^{r-1} \sum_{H_2, I_{r-1}, J_{s-1}} \varepsilon_{HIJ} \{ \langle \langle [\mathfrak{X}_H] \wedge \mathfrak{X}_I, R \rangle \wedge \mathfrak{X}_J, S \rangle$$
$$\langle \langle [\mathfrak{X}_H] \wedge \mathfrak{X}_J, S \rangle \wedge \mathfrak{X}_I, R \rangle \}.$$

Pour les éléments de degré 0 ce crochet coïncide avec le sous-jacent à l'algèbre de Lie $\mathfrak{X}$ et pour les R, S de degré 1 on a

$$[R, S](X, Y) = [R(X), S(Y)] - [R(Y), S(X)] - R([S(X), Y]) - R([X, S(Y)])$$
$$- S([R(X), Y]) - S([X, R(Y)]) - R(S([X, Y])) - S(R([X, Y])).$$

Ce crochet vérifie les identités suivantes (²) :

$$[R, R] = 0, \qquad [R, S] = (-1)^{rs+1}[S, R],$$
$$\sum_{\rm Cyc} (-1)^{rt}[[R, S], T] = 0 \quad \text{(identité de Jacobi)}.$$

Par conséquent $A_F(\mathfrak{X})$ muni de ce crochet est une K-algèbre de Lie graduée. On a aussi les identités suivantes :

$$[R, \omega \wedge S] = (\boxtimes(R)\,\omega) \wedge S + (-1)^{qr}\omega \wedge [R, S] + (-1)^{q+s(r-1)+1}(d\omega) \wedge (\pi(S)\,R),$$
$$[\pi(R), ad(S)]\,T = [\pi(R)\,S, T] - (-1)^{s}\pi([R, S])\,T + (-1)^{rs+1}\pi([R, T])\,S,$$
$$[\pi(R), \boxtimes(S)]\,\omega = \boxtimes(\pi(R)\,S)\,\omega + (-1)^{s}\pi([R, S])\,\omega.$$

$\mathfrak{X}$ est différentiel si, et seulement si $\boxtimes([R, S]) = [\boxtimes(R), \boxtimes(S)]$.

4. *Algèbres infinitésimales graduées.* — On notera $A_F(\mathfrak{X}^\star)$ la sous-F-algèbre de $A_F(\mathfrak{X}, F)$ F-engendrée par les éléments de degrés 0 et 1. Une structure de (K, F)-espace de Cartan sur l'ensemble $\mathfrak{X}$ peut être aussi définie par la donnée : 1° d'une structure (K, F)-linéaire et d'une structure de K-algèbre de Lie sur $\mathfrak{X}$ vérifiant I (¹); 2° d'une application K-linéaire

de $\mathfrak{X}$ dans $\mathcal{D}^0_K(\Lambda_F(\mathfrak{X}))$, notée $\theta$, telle que $\theta(X)Y = [X, Y]$ pour X, Y de degré 1; 3° d'une application K-linéaire de $\mathfrak{X}$ dans $\mathcal{D}^0_K(\Lambda_F(\mathfrak{X}^*))$ coïncidant sur F avec $\theta$, notée aussi $\theta$, telle que

$$\theta(fX)g = f\theta(X)g \quad \text{pour } f, g \in F, \tag{4.1}$$

$$[\theta(X), i(Y)]\omega = i([X, Y])\omega \quad \text{pour } \omega \in \mathfrak{X}^*. \tag{4.2}$$

On peut encore remplacer 3° par la condition suivante :

3'. d'une K-dérivation $d$ de degré 1 de $\Lambda_F(\mathfrak{X}^*)$ telle que si $\theta(X) = [i(X), d]$, alors $\theta(X)$ vérifie (4.2).

Une structure (d'*algèbre*) *$\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimale* [*$\mathfrak{X}$-infinitésimale*] *graduée* sur l'ensemble W est définie par la donnée : d'une structure d'espace (K, F)-linéaire (d'une structure de (K, F)-algèbre), d'une graduation $(W_p | p \in Z)$ sur W, $W_p = 0$ si $p < 0$, compatible avec la structure (K, F)-linéaire (de (K, F)-algèbre), d'une structure $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimale [$\mathfrak{X}$-infinitésimale] $\rho$ sur W, telles que :

EIG. $\rho(X)$ est de degré 0 pour chaque $X \in \mathfrak{X}$.

(AIG. $\rho(X)$ est aussi compatible avec le produit de W.)

$\Lambda_F(\mathfrak{X})$, $\Lambda_F(\mathfrak{X}, F)$ et $\Lambda_F(\mathfrak{X}^*)$ sont algèbres $\mathfrak{X}$-infinitésimales graduées *commutatives*, c'est-à-dire $uv = (-1)^{pq} vu$.

Soient A et W des algèbres $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimales [$\mathfrak{X}$-infinitésimales] graduées commutatives. On notera $\mathfrak{T}(A, W)$ l'algèbre bigraduée, $\mathfrak{T}^q_p(A, W) = A_p \otimes_F W_q$, dont le produit est défini par l'identité

$$(a \otimes u)(b \otimes v) = (ab, uv).$$

Si l'on pose

$$X(a \otimes u) = (Xa) \otimes u + a \otimes (Xv),$$

alors $\mathfrak{T}(A, W)$ munie des graduations partielles sont structures d'algèbres $\mathfrak{X}$-pseudo-infinitésimales [$\mathfrak{X}$-infinitésimales] graduées commutatives.

5. *Formalisme d'Élie Cartan.* — Une structure de (K, F)-espace de Cartan sur l'ensemble $\mathfrak{X}$ peut être aussi définie par la donnée : d'une structure d'espace (K, F)-linéaire, d'une structure de K-algèbre de Lie vérifiant I [1] et d'une application K-linéaire $d$ de F dans $\mathrm{Hom}_F(\mathfrak{X}, F)$, telles que

$$X(fY) = (i(X)\,df)\,Y + f(XY); \tag{III'}$$

$$d(f \wedge g) = (df) \wedge g + f \wedge (dg). \tag{IV'}$$

Une structure d'espace $\mathfrak{X}$-infinitésimal sur V peut être aussi définie par la donnée : d'une structure d'espace (K, F)-linéaire et d'un *$\mathfrak{X}$-opérateur de connexion $d$* sur V, c'est-à-dire $d$ est une application K-linéaire de V dans $\mathrm{Hom}_F(\mathfrak{X}, V)$ et

$$d(f \wedge v) = (df) \wedge v + f \wedge (dv). \tag{EI'}$$

On ne perd pas en généralité, à cause de (5.1) de la Note antérieure, si l'on suppose que $d$ est une *semi-dérivation*, c'est-à-dire

$$(\mathrm{E}1'') \qquad d(\omega \wedge \mathrm{L}) = (d\omega) \wedge \mathrm{L} + (-1)^q \omega \wedge (d\mathrm{L}),$$

où $\omega \in \mathrm{A}_{\mathrm{F}}^q(\mathfrak{X}, \mathrm{F})$ et $\mathrm{L} \in \mathrm{A}_{\mathrm{F}}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$.

Soit $\mathfrak{X}$ un (K, F)-espace de Cartan et V un espace (K, F)-linéaire. On désignera par $\mathcal{E}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$ l'algèbre bigraduée bicommutative $\mathfrak{T}((\mathrm{A}_{\mathrm{F}}(\mathfrak{X}, \mathrm{F}), \mathrm{A}_{\mathrm{F}}(\mathrm{V}))$ et par $\mathcal{F}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$ l'espace (K, F)-linéaire gradué $\mathcal{E}^1(\mathfrak{X}, \mathrm{V}) = \mathrm{A}_{\mathrm{F}}(\mathfrak{X}, \mathrm{F}) \otimes_{\mathrm{F}} \mathrm{V}$.

Soit D un $\mathfrak{X}$*-opérateur de Cartan* sur V, c'est-à-dire D est une application K-linéaire de V dans $\mathfrak{X}^* \otimes_{\mathrm{F}} \mathrm{V}$ telle que

$$\mathrm{D}(fv) = (df) \otimes v + f \otimes (\mathrm{D}v).$$

Alors il existe un K-endomorphisme unique de $\mathcal{F}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$, noté aussi D tel que

$$\mathrm{D}(\omega \otimes v) = (d\omega) \otimes v + (-1)^q \omega \otimes (\mathrm{D}v), \qquad \text{où} \quad \omega \in \mathrm{A}_{\mathrm{F}}^q(\mathfrak{X}, \mathrm{F}).$$

Plus généralement, il existe un K-endomorphisme unique noté aussi D de $\mathcal{E}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$ tel que : 1° D *est une dérivation de degré* 1 *pour* $\mathcal{F}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$ *munie de la première graduation partielle;* 2° D *coïncide sur* $\mathrm{A}_{\mathrm{F}}(\mathfrak{X}, \mathrm{F})$ *avec la dérivée extérieure d sous-jacente à* $\mathfrak{X}$; 3° D *coïncide sur* $\mathcal{E}_0^1(\mathfrak{X}, \mathrm{V}) = \mathrm{V}$ *avec l'opérateur de Cartan* D; 4° D *est un* K*-endomorphisme de degré* 0 *pour* $\mathcal{E}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$ *munie de la deuxième graduation partielle déduite de la bigraduation.* $\mathrm{D}^2$ est une K-dérivation de bidegré $\binom{0}{2}$ de $\mathcal{E}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$, appelée *opérateur courbure*. Si $\mathfrak{X}$ est différentiel, alors $\mathrm{D}^2$ est $\mathrm{A}_{\mathrm{F}}(\mathfrak{X}, \mathrm{F})$-linéaire.

Chaque $\mathfrak{X}$-opérateur de Cartan D sur V donne naissance à une structure bien déterminée d'espace $\mathfrak{X}$-infinitésimal $\rho_{\mathrm{D}}$ définie par

$$\rho_{\mathrm{D}}(\mathrm{X})\, v = (\nu(\mathrm{D}v))(\mathrm{X}).$$

On a $dv = \nu(\mathrm{D}v)$. On désigne par $\nu$ l'application canonique de $\mathfrak{X}^* \otimes_{\mathrm{F}} \mathrm{V}$ dans $\mathrm{Hom}_{\mathrm{F}}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$.

Si $\mathfrak{X}$ ou V sont des F-modules projectifs de type fini, alors l'application canonique $\mathrm{D} \to \rho_{\mathrm{D}}$ définie au-dessus est bijective.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3624.

(2) Les covariants différentiels $\overline{\sqcap}$ et [ , ] furent introduits et étudiés dans les espaces de Cartan différentiels des dérivations de l'anneau des fonctions indéfiniment différentiables d'une variété différentiable par A. Nijenhuis (*Nederl. Akad. Wetensch. Proc.*, A, 58, 1955, p. 390-403); A. Frolicher et A. Nijenhuis (*Ibid.*, 59, 1956, p. 338-359).

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

AUTOMATIQUE. — *Extension du principe de Pontrjagin au cas de liaisons instantanées entre l'état et la commande.* Note (*) de M. **Robert Pallu de La Barrière**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On expose sur un cas particulier une méthode générale permettant d'étendre le principe de Pontrjagin au cas de liaisons entre l'état du système à un instant $t$ et la valeur de la commande à cet instant.

Soit $f$ et $p$ deux fonctions continûment dérivables de $R^n \times R^m$ dans $R^n$ et $R^k$ respectivement. On supposera que $p'_u(x, u)$ est partout de rang $k$. On considère un système dynamique (I) régi par l'équation différentielle

$$\frac{dX(t)}{dt} = f(X(t), U(t)), \qquad t \in [0, T] \tag{1}$$

avec la condition initiale $X(0) = x_0$. La commande U est admissible si : *a.* elle est continue par morceaux; *b.* l'équation (1) admet pour $X(0) = x_0$ une solution X définie dans [o, T]; *c.* $p(X(t), U(t)) = 0$. Toute trajectoire associée à une commande admissible est dite admissible. Soit $w \in (R^n)'$ : $\tilde{U}$ sera dite optimale si la trajectoire $\tilde{X}$ correspondante est telle que $wX(T) \leqq w\tilde{X}(T)$, X étant une trajectoire admissible.

On désigne par $\mathcal{S}$ l'ensemble des applications $\sigma$ d'un ouvert de $R^n$ dans $R^m$ continûment dérivables et vérifiant $p(x, \sigma(x)) = 0$, muni de la topologie de la convergence compacte de $\sigma$ et de sa dérivée $\sigma'$. L'ensemble des $(x, \sigma) \in R^n \times \mathcal{S}$ tels que $x \in$ déf $(\sigma)$ est un ouvert. Sur cet ouvert on pose $g(x, \sigma) = f(x, \sigma(x))$. Alors $g$ est continûment dérivable par rapport à $x$ :

$$g'_x(x, \sigma) = f'_x(x, \sigma(x)) + f'_u(x, \sigma(x))\,\sigma'(x). \tag{2}$$

On considère le système dynamique (II) régi par l'équation différentielle

$$\frac{dX(t)}{dt} = g(X(t), \Sigma(t)), \qquad t \in [0, T] \tag{3}$$

avec la condition initiale $X(0) = x_0$ et où $\Sigma$ est une commande continue par morceaux à valeur dans $\mathcal{S}$ telle que (3) ait une solution dans [o, T].

Lemme. — *Soit $x_0$ et $u_0$ tels que $p(x_0, u_0) = 0$. Il existe un voisinage ouvert $\hat{\mathcal{W}}$ de $u_0$, un voisinage ouvert $\mathcal{V}$ de $x_0$ et une fonction $\varphi$ continue de $\hat{\mathcal{W}}$ dans $\mathcal{S}$ tels que* déf $(\varphi(\hat{u})) = \mathcal{V}$ $(\forall \hat{u} \in \hat{\mathcal{W}})$ *et que $\hat{x} \in \mathcal{V}$, $\hat{u} \in \hat{\mathcal{W}}$ et $p(\hat{x}, \hat{u}) = 0$ entraîne $\hat{u} = \varphi(\hat{u})(\hat{x})$.*

*Démonstration.* — Soit $q$ une fonction continûment dérivable de $R^m$ dans $R^{m-k}$ telle que dét$[p'^{*}_u(x_0, u_0) | q'^{*}_u(u_0)] \neq 0$. Il existe des voisinages ouverts $\mathcal{V}$ de $x_0$, $\mathcal{W}$ et $\hat{\mathcal{W}}$ de $u_0$ $(\hat{\mathcal{W}} \subset \mathcal{W})$, tels que le système $p(x, u) = 0$ et $q(u) = q(\hat{u})$ soit, pour $x \in \mathcal{V}$, $\hat{u} \in \hat{\mathcal{W}}$ et $u \in \mathcal{W}$, équi-

valent à une équation $u = \Phi(\hat{u}, x)$, où $\Phi$ est continûment dérivable. On peut poser $\Phi(\hat{u}, x) = \varphi(\hat{u})(x)$. On a $\varphi(\hat{u}) \in \mathcal{S}$, déf $(\varphi(\hat{u})) = \mathcal{V}$ et l'on vérifie que $\varphi$ est une application continue de $\hat{\mathcal{W}}$ dans $\mathcal{S}$. Quand $\hat{x} \in \mathcal{V}$, $\hat{u} \in \hat{\mathcal{W}}$ et $p(\hat{x}, u) = 0$, comme $\hat{u} \in \mathcal{W}$, $u = \hat{u}$ est solution du système, donc $\hat{u} = \varphi(\hat{u})(\hat{x})$.

THÉORÈME 1. — *Les trajectoires des systèmes dynamiques* (I) *et* (II) *sont identiques.*

*Démonstration.* — Il est évident que toute trajectoire du système (II) est une trajectoire du système (I). Inversement soit U une commande admissible du système (I) et X la trajectoire correspondante. Soit $[t_0, t_1]$ un intervalle de continuité de U et $\theta \in [t_0, t_1]$. Par application du lemme, on construit un voisinage $\hat{\mathcal{W}}_0$ de U $(\theta)$ et une fonction continue $\varphi_0$ de $\hat{\mathcal{W}}_0$ dans $\mathcal{S}$ telle que $U(t) = \varphi_0(U(t))(X(t))$ sur un intervalle $\Theta_0$ voisinage de $\theta$ dans $[t_0, t_1]$. Il existe $r$ points $\theta_1, \ldots, \theta_i, \ldots, \theta_r$ tels que les intervalles $\Theta_{0_i}$ recouvrent $[t_0, t_1]$. On pose $\Sigma(t) = \varphi_{0_i}(U(t))$ si $i = \inf\{k \mid t \in \Theta_{0_k}\}$. $\Sigma$ est continue par morceaux et :

$$f(X(t), U(t)) = f(X(t), \Sigma(t)(X(t))) = g(X(t), \Sigma(t)).$$

THÉORÈME 2. — *Une condition nécessaire pour qu'une commande* $\tilde{U}$ *soit optimale est qu'il existe une fonction* P *de* [o, T] *dans* $(R^n)'$ *et une fonction* $\lambda$ *continue par morceaux de* [o, T] *dans* $(R^k)'$ *telles que :*

$$P(T) = w,$$
$$\frac{dP(t)}{dt} = -P(t) f'_x(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)) + \lambda(t) p'_x(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t))$$

*et*

$$\max_{u \in \omega(\tilde{X}(t))} P(t) f(\tilde{X}(t), u) = P(t) f(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t))$$

*pour tout t où* $\tilde{U}$ *est continue* [$\omega(x)$ *est l'ensemble des u tels que* $p(x, u) = 0$].

*Démonstration.* — Soit $\tilde{\Sigma}$ telle que le système (II) admette $\tilde{X}$ pour trajectoire. D'après le principe de Pontrjagin appliqué au système (II) ([1]), il existe une fonction P telle que

$$(4) \qquad \begin{cases} \dfrac{dP(t)}{dt} = -P(t) g'_x(\tilde{X}(t), \tilde{\Sigma}(t)), \\ P(T) = w \end{cases}$$

et

$$\max_{\sigma} P(t) g(X(t), \sigma) = P(t) g(\tilde{X}(t), (t) \tilde{\Sigma})$$

pour tout $t$ où $\tilde{\Sigma}$ est continue.

La dernière équation s'écrit :

$$(5) \qquad \max_{u \in \omega(\tilde{X}(t))} P(t) f(\tilde{X}(t), u) = P(t) f(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t))$$

Par ailleurs, on a

$$p'_x(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)) + p'_u(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t))(\tilde{\Sigma}(t))'(\tilde{X}(t)) = 0. \tag{6}$$

La relation (5) entraîne (règle des multiplicateurs de Lagrange) :

$$P(t) f'_u(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)) = \lambda(t) p'_x(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)). \tag{7}$$

La relation (4) donne, compte tenu de (2), (7) et (6) :

$$\frac{dP(t)}{dt} = -P(t) f'_x(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)) + \lambda(t) p'_x(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)).$$

*Remarque.* — La méthode exposée ci-dessus permet également de traiter le cas où l'on impose des contraintes de la forme $q(x, u) \geqq 0$.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Une légère généralisation est nécessaire pour tenir compte du fait que $g$ est définie sur un ouvert de $R^n \times S$.

(*Laboratoire d'Automatique Théorique de la Faculté des Sciences de Caen.*)

PHYSIQUE COMÉTAIRE. — *Le spectre de la comète périodique* Kearns-Kwee 1963 *d*. Note (*) de M. **François Dossin**, transmise par M. Pol Swings.

Le spectre de la comète périodique 1963 *d* observée à une distance héliocentrique de 2,25 unités astronomiques (U. A.) possède un continuum très intense, concentré dans la région centrale de la tête et une forte émission de CN, s'étendant à 132 000 km du noyau.

Cette nouvelle comète périodique (P = 8, 9 années), découverte par Kearns et Kwee au moyen du télescope Schmidt de 48-72″ de l'Observatoire Palomar était assez bien placée au début de 1964 pour une observation spectrographique à longue pose. En février, les distances héliocentrique et géocentrique étaient de 2,25 et 1,52 U. A. respectivement. La magnitude calculée pour la comète, était d'environ 14,5 (1); la magnitude estimée par le Docteur E. Roemer, d'après les photographies au réflecteur de 40″ du U. S. Naval Observatory (Flagstaff) était voisine de 16, pour cette même période (2).

Nous avons obtenu un spectre de la comète le 11 février 1964, sur émulsion II*a*O, au moyen du spectrographe B (Schmidt solide F/0,65) au foyer principal du télescope de 82″ de l'Observatoire Mc Donald, au Texas. Le temps de pose a été de 4 h 20 m.

Le continuum est intense et limité au centre de l'image cométaire. Une forte émission de CN (bande 0-0, 3 880 Å) s'étend de part et d'autre de la région centrale, jusqu'à une distance de 0,8 mm sur l'émulsion, ce qui correspond à un diamètre de 4 minutes d'arc (ou environ 265 milliers de kilomètres) pour l'extension de CN dans la tête. En plus de cette bande de CN très nette, on peut mesurer quatre émissions courtes, assez faibles, aux longueurs d'onde suivantes : 4 670, 4 695, 4 715 et 4 735 Å, correspondant à la transition $A\,^3\Pi_g - X\,^3\Pi_u$, $\Delta v = -1$, du système de Swan de $C_2$. Enfin, un renforcement du continuum aux environs de 4 050 Å, révèle peut-être une émission faible de $C_3$.

Dans l'ensemble, le spectre de P/Kearns-Kwee, est très semblable à celui de la comète *Minkowski* 1951 I [planche XIV *a*, n° 8, de l'*Atlas of Representative Cometary Spectra* (3)].

Il semble donc que la comète 1963 *d* possède un spectre normal, pour une comète de luminosité moyenne, à cette distance héliocentrique.

(*) Séance du 1er avril 1964.
(1) U. A. I. Circular No. 1846.
(2) Communication privée.
(3) P. Swings et L. Haser, *Atlas of Representative Cometary Spectra*, Liège, 1956.

(*Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Espaces de Hilbert de fonctions entières périodiques sur l'axe réel.* Note (*) de M. **Pierre Hillion**, présentée par M. Louis de Broglie.

On définit un espace de Hilbert dans lequel les fonctions $(k!)^{-1/2}\, e^{\mp ikz}$ ($k$ entier positif, $z = x + iy$) forment une base orthonormée et dans lequel l'opérateur $\partial/\partial z$ est symétrique, on généralise ensuite à d'autres espaces de Hilbert où la base est constituée par certains polynomes $(k!)^{-1/2}\, \varphi_k(z)$.

1. Soit $\mathcal{F}$ l'espace de Hilbert utilisé par Bargmann [1] dont les éléments sont les fonctions entières $f(z)$ ($z \in \mathbf{C}$) et muni de la métrique

$$(f, g) = \int \overline{f(z)}\, g(z)\, d\mu(z), \qquad f, g \in \mathcal{F}, \tag{1}$$

où $\overline{f(z)}$ est le complexe conjugué de $f(z)$ et

$$d\mu(z) = \pi^{-1}\, e^{-\bar{z}z}\, dx\, dy. \tag{2}$$

$f(z) \in \mathcal{F}$ si

$$\int \overline{f(z)}\, f(z)\, d\mu(z) < \infty. \tag{3}$$

Si $f(z)$ et $g(z)$ appartiennent à $\mathcal{F}$, on a dans tout $\mathbf{C}$,

$$f(z) = \sum_0^\infty a_n z^n, \qquad g(z) = \sum_0^\infty b_n z^n$$

de sorte que les relations (1) et (3) s'écrivent aussi

$$(f, g) = \sum_n n!\, \bar{a}_n b_n, \tag{1'}$$

$$(f, f) = \sum_n n!\, \bar{a}_n a_n < \infty, \tag{3'}$$

les intégrales dans (1) et (3) étant définies sur tout $\mathbf{C}$.

Dans $\mathcal{F}$, la convergence forte entraîne [1] la convergence ponctuelle, car d'après l'inégalité de Schwarz,

$$|f(z)|^2 \leq \left(\left|\sum a_n z^n\right|\right)^2 \leq \left(\sum n!\, |a_n|^2\right)\left(\sum \frac{|z^n|^2}{n!}\right), \tag{4}$$

soit

$$|f(z)| \leq e^{\frac{\bar{z}z}{2}}\, \|f\|, \tag{5}$$

car le dernier terme de la relation (4) est $e^{\bar{z}z}$. L'inégalité (5) entraîne la convergence uniforme sur tout compact de $\mathbf{C}$, ce qui prouve d'après un théorème connu [2], que toute fonction $f(z)$ satisfaisant (3) est entière sur $\mathbf{C}$.

Les fonctions $(n!)^{-1/2} z^n$ sont une base orthonormée dans $\mathcal{F}$ et l'on désigne par $\mathcal{T}_n$ le sous-espace de $\mathcal{F}$ constitué par les polynomes de degré $n$.

2. Considérons les transformations conformes $z \to e^{iu}$, $z \to e^{-iu}$ de $\mathbf{C} \to \mathbf{C} - \{0\}$ qui, à tout couple $\{f_1(z), f_2(z)\} \in \mathcal{F}$ font correspondre l'élément $\{f_1(e^{iu}), f_2(e^{-iu})\} \in \mathcal{F}^+ \times \mathcal{F}^-$, où $\mathcal{F}^\pm$ est l'ensemble des $f(e^{\pm iu})$, avec $f(z) \in \mathcal{F}$.

$\mathcal{F}^+$ et $\mathcal{F}^-$ munis de la métrique (1') sont des espaces de Hilbert et il en est de même de $\mathcal{F}^+ \times \mathcal{F}^-$ avec le produit scalaire

$$(6) \qquad \begin{aligned}&(\{f_1(e^{iu}), f_2(e^{-iu})\}, \{g_1(e^{iu}), g_2(e^{-iu})\}\\ &\quad = (f_1(e^{iu}), g_1(e^{iu}))_{(1')} + (f_2(e^{-iu}), g_2(e^{-iu}))_{(1')}.\end{aligned}$$

L'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ des fonctions périodiques sur l'axe réel est la diagonale de $\mathcal{F}^+ \times \mathcal{F}^-$, où $f_1$ et $f_2$ sont, en outre, astreints à la condition $f_1(1) = f_2(1)$. Donc

$$(7) \qquad \mathcal{H} = \{\varphi(u) = \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n e^{inu} : \|\varphi(u)\| < \infty\},$$

avec

$$(8) \qquad \|\varphi(u)\|^2 = |a_0|^2 + \sum_1^\infty n!\,|a_n|^2 + \sum_1^\infty n!\,|a_{-n}|^2$$

et le produit scalaire dans $\mathcal{H}$ est

$$(9) \qquad (\varphi(u), \psi(u)) = \bar{a}_0 b_0 + \sum_{n=1}^\infty n!\,\bar{a}_n b_n + \sum_{n=1}^\infty n!\,\bar{a}_{-n} b_{-n}.$$

Les fonctions $\varphi(u)$ sont évidemment périodiques sur l'axe réel, en outre elles sont entières, car au lieu de (4), on a avec $u = v + iw$,

$$(10) \qquad |\varphi(u)|^2 \leq \left(\sum n!\,|a_n|^2\right)\left(\sum \frac{e^{2nw}}{n!}\right) + \left(\sum n!\,|a_{-n}|^2\right)\left(\sum \frac{e^{-2nw}}{n!}\right)$$

et, d'après la formule de Stirling $n! \sim e^{n \log n - n}$ pour $n \to \infty$, de sorte que dans $\mathcal{H}$ également, la convergence forte entraîne la convergence uniforme sur tout compact de $\mathbf{C} - \{0\}$. De plus, toute fonction entière de type exponentiel $\tau < \infty$ périodique sur l'axe réel (soit $EP_\tau$ l'ensemble de ces fonctions) est de la forme [3]

$$\psi(u) = \sum_{-n}^{+n} a_k e^{iku} \qquad (n \leq \tau),$$

donc d'après (10), $\mathcal{H}$ est l'espace des suites uniformément convergentes de $\psi(u) \in EP_\tau$. Le sous-espace $EP_\tau$ dans $\mathcal{H}$ correspond à $\mathcal{T}_n$ dans $\mathcal{F}$. Les polynomes trigonométriques $(k!)^{-1/2} e^{\pm ikz}$ ($k$ entier positif) forment une base orthonormée dans $\mathcal{H}$. En outre, les deux sous-espaces

$$\mathcal{H}' = \{\varphi'(u) : \varphi'(u) = \sum_0^\infty a'_l \cos lu,\ \|\varphi'(u)\| < \infty\},$$

$$\mathcal{H}'' = \{\varphi''(u) : \varphi''(u) = \sum_1^\infty a''_l \sin lu,\ \|\varphi''(u)\| < \infty\}$$

sont orthogonaux, car d'après (9),

$$(\varphi'(u), \varphi''(u)) = \sum \bar{a}'_l a''_m \delta_{lm} (\cos lu, \sin mu) \tag{11}$$

et $(\cos lu, \sin lu) = 0$ comme conséquence de (9) et de la définition de $\cos lu$ et $\sin lu$ en fonction de $e^{\pm ilu}$.

L'opérateur $-i(\partial/\partial u)$ est symétrique car, d'une part

$$\varphi(u) \in \mathrm{EP}_\tau \Rightarrow -i\frac{\partial}{\partial u}\varphi(u) \in \mathrm{EP}_\tau \tag{12}$$

et l'ensemble des fonctions entières de type exponentiel $\tau < \infty$ est dense dans $\mathcal{H}$, d'autre part si $\varphi(u)$, $\psi(u) \in \mathrm{EP}_\tau$, alors

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial u}\varphi(u), \psi(u)\right) = \left(\varphi(u), -i\frac{\partial}{\partial u}\psi(u)\right)$$

$-i(\partial/\partial u)$ n'est pas self-adjoint, car la relation (12) n'est pas nécessairement vérifiée pour tous les $\varphi(u)$ de $\mathcal{H}$.

3. Les résultats précédents se généralisent aisément. Soit $\chi^l(u)$ une fonction entière de $u$ qui se réduit à un polynome trigonométrique de degré $l$ sur l'axe réel. Par la correspondance $z^l \to \chi^l(u)$ : on associe à toute fonction $f(z) = \sum a_n z^n$ de $\mathcal{F}$, la fonction $\varphi(u) = \sum a_n \chi^n(u)$ et l'ensemble de ces $\varphi(u)$ muni de la métrique (1′) devient un espace de Hilbert dans lequel la convergence forte entraîne la convergence ponctuelle et où les polynomes $(n!)^{-1/2}\chi^n(u)$ forment une base orthonormée.

Parmi les $\chi^l(u)$ possibles, on a en particulier les polynomes de Legendre $\mathrm{P}_l(u)$, $\mathrm{P}_l^m(u)$ et les polynomes de Jacobi $\Theta_l^{m,n}(u)$ solutions de l'équation différentielle

$$(1-u^2)\frac{d^2\Theta}{du^2} - 2u\frac{d\Theta}{du} + \left[l(l+1) - \frac{n^2 - 2mnu + m^2}{1-u^2}\right]\Theta = 0$$

qui s'écrivent explicitement :

$$\Theta_l^{m,n}(u) = (1-u)^{\frac{-n-m}{2}}(1+u)^{\frac{-n+m}{2}}\frac{d^{l-n}}{du^{l-n}}[(1-u)^{l-m}(1+u)^{l+m}].$$

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) V. Bargmann, *Comm. Pure Appl. Math.*, 14, 1961, p. 187.

(2) *Voir*, par exemple, H. Cartan, *Théorie élémentaire des fonctions analytiques de variables complexes*, Hermann, Paris, 1961.

(3) R. P. Boas, *Entire functions*, Acad. Press, 1954.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE THÉORIQUE. — *Étude et influence du second terme de la série de Born sur la section efficace différentielle de « stripping »*. Note (*) de MM. **Jacques Pigeon**, **Edgard El-Baz** et **Joseph Lafoucrière**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie l'influence du deuxième terme de la série de Born dans le cadre de l'approximation des ondes planes. Cette influence s'exerce surtout aux grands angles et élimine les zéros du terme principal.

Les théories généralement admises pour décrire un processus de « stripping » évoluent dans le cadre de l'hypothèse de l'interaction directe et utilisent l'approximation de Born.

Conservant les ondes planes dans les voies d'entrée et de sortie, nous avons étudié l'influence des termes du second ordre.

Considérons une réaction de « stripping » : C $(d, p)$C'. L'hamiltonien décrivant le système s'écrit

$$H = H_\alpha + T_\alpha + V_\alpha = H_\beta + T_\beta + V_\beta, \tag{1}$$

expression dans laquelle $H_\alpha$ désigne l'hamiltonien interne des particules de la voie d'entrée, $T_\alpha$ leur énergie cinétique et $V_\alpha$ les termes responsables de l'interaction ($H_\beta$, $T_\beta$, $V_\beta$ désignent les opérateurs correspondants de la voie de sortie).

Formellement le deuxième terme de la série de Born s'écrit [(1), (2)] :

$$_2T = \langle \Phi_{i_2} | V_\beta G_\alpha^+ V_\alpha | \Phi_{i_1} \rangle,$$

expression dans laquelle :

1° $| \Phi_{i_1} \rangle$ et $| \Phi_{i_2} \rangle$ sont respectivement vecteurs propres de $H_1 = H_\alpha + T_\alpha$ et de $H_2 = H_\beta + T_\beta$;

2° $G_\alpha^+ = 1/(E - H_1 + i\varepsilon)$.

Projetant sur les $| \varphi_{i_\alpha} \rangle$ vecteurs propres de $H_\alpha$ et sur les états propres $| \vec{K}_\alpha \rangle$ de $T_\alpha$, il est alors possible d'écrire, en supposant que $V_\alpha$ est un potentiel central :

$$_2T = \frac{2M_\alpha^*}{\hbar^2} \langle \Phi_{i_2} | V_\beta | \varphi_{i_\alpha} \rangle \langle \varphi_{1_1} | \int \frac{| \vec{K}_\alpha \rangle \langle \vec{K}_\alpha | d\vec{K}_\alpha}{K_{1_\alpha}^2 - K_\alpha^2 + i\varepsilon'} V_\alpha | \vec{K}_\alpha \rangle | \varphi_{1_\alpha} \rangle,$$

avec

$$K_{1_\alpha}^2 = \frac{2M_\alpha^*(E - \varepsilon_{1_\alpha})}{\hbar^2},$$

$\varepsilon_{1_\alpha}$ étant la valeur propre de $H_\alpha$ correspondant à l'état propre $| \varphi_{1_\alpha} \rangle$.

Désignons alors par (*fig.* 1) :

$\left.\begin{array}{l} 1^{\text{o}}\ \vec{r}_{\text{DC}}\ \text{les variables relatives} \\ 2^{\text{o}}\ \vec{r}_{pn},\ \vec{\xi}\ \text{les variables internes} \end{array}\right\}$ de la voie d'entrée;

$\left.\begin{array}{l} 3^{\text{o}}\ \vec{r}_{pc'}\ \text{les variables relatives} \\ 4^{\text{o}}\ \vec{r}_{nc'},\ \vec{\xi}\ \text{les variables internes} \end{array}\right\}$ de la voie de sortie.

Avec ces nouvelles notations, il vient

$$
{}_2\text{T} = -\frac{\text{M}_\alpha^*}{2\pi\hbar^2}\int\left\langle\vec{\text{K}}_b\middle|\vec{r}_{pc'}\right\rangle\langle\text{S}_p\sigma_p|\left\langle\text{I}_{c'}\text{M}_{c'}\middle|\vec{r}_{nc'},\vec{\xi}\right\rangle\text{V}_\beta\left\langle\vec{r}_{pn},\vec{\xi}\middle|\text{I}_\text{D}\text{M}_\text{D},\text{I}_c\text{M}_c\right\rangle
$$
$$
\times\frac{\exp i\text{K}_a|\vec{r}_{\text{DC}}-\vec{r}'_{\text{DC}}|}{|\vec{r}'_{\text{DC}}-\vec{r}'_{\text{DC}}|}\text{V}_\alpha\left\langle\vec{r}'_{\text{DC}}\middle|\vec{\text{K}}_a\right\rangle d\vec{\tau}
$$

où $\text{I}_{c'}$ et $\text{S}_{c'}$ désignent respectivement le moment angulaire total et le spin du rayon X.

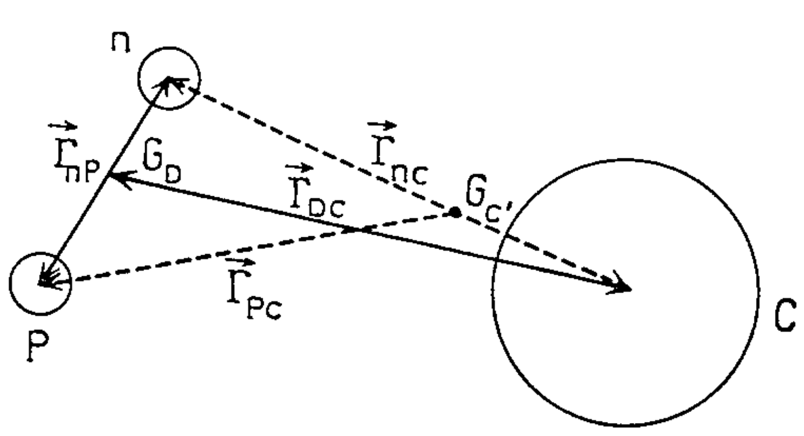



Fig. 1.

En développant les fonctions propres $\left\langle\text{I}_{c'}\text{M}_{c'}\middle|\vec{r}_{nc'},\vec{\xi}\right\rangle$, $\left\langle\vec{r}_{np},\vec{\xi}\middle|\text{I}_\text{D}\text{M}_\text{D},\text{I}_c\text{M}_c\right\rangle$ sur $\left\langle\vec{\xi}\middle|\text{I}_c\text{M}_c\right\rangle\left\langle\vec{r}_{np}\middle|\rho,m\right\rangle\left\langle\vec{r}_{nc}\middle|\rho_n m_n\right\rangle$ (la signification de ces notations étant visible sur la figure 2), nous obtenons après intégration sur les variables internes $\vec{\xi}$ et introduction d'une largeur réduite $\theta_{\text{I}_c}$ :

$$
{}_2\text{T} = -\frac{\text{M}_\alpha^*}{2\pi\hbar^2}\sum_{\substack{\mu_n m_n\sigma_n \\ \mu,m \\ \rho=0,2}} a_l(\text{I}_c\text{M}_c j_n\mu_n|\text{I}_{c'}\text{M}_{c'})\,(\rho_n m_n\text{S}_n\sigma_n|j_n\mu_n)
$$
$$
\times(j\mu\text{S}_n\sigma_n|\text{I}_\text{D}\text{M}_\text{D})\,(\rho_m\text{S}_p\sigma_p|j\mu)\,\theta_{\text{I}_c}\,\text{C}^{\rho_m}_{\rho_n,m_r}
$$

avec

$$
\text{C}^{\rho_m}_{\rho_n,m_n} = \int\exp -i\vec{\text{K}}_b\vec{r}_{pc'}\,\psi^{n*}_{\rho_n m_n}(\vec{r}_{nc})\,\text{V}_\beta(r_{pn})\,\psi^{\text{D}}_{\rho,m}(\vec{r}_{pn})
$$
$$
\times\frac{\exp i\text{K}_a|\vec{r}_{\text{DC}}-\vec{r}'_{\text{DC}}|}{|\vec{r}_{\text{DC}}-\vec{r}'_{\text{DC}}|}\text{V}_\alpha(r'_{\text{DC}})\exp i\vec{\text{K}}_a\vec{r}_{\text{DC}}\,d\vec{\tau}.
$$

Nous avons appliqué ce résultat au calcul de la section différentielle de la réaction $^{28}\text{Si}(d,p)^{29}\text{Si}$ à 8 MeV pour l'état fondamental.

Les potentiels utilisés ont été choisis : de contact dans la voie de sortie, de Yukawa dans la voie d'entrée.

Le développement analytique mené par les méthodes classiques conduit à une formule très lourde, mais dont l'exploitation numérique ne rencontre pas de difficulté particulière.

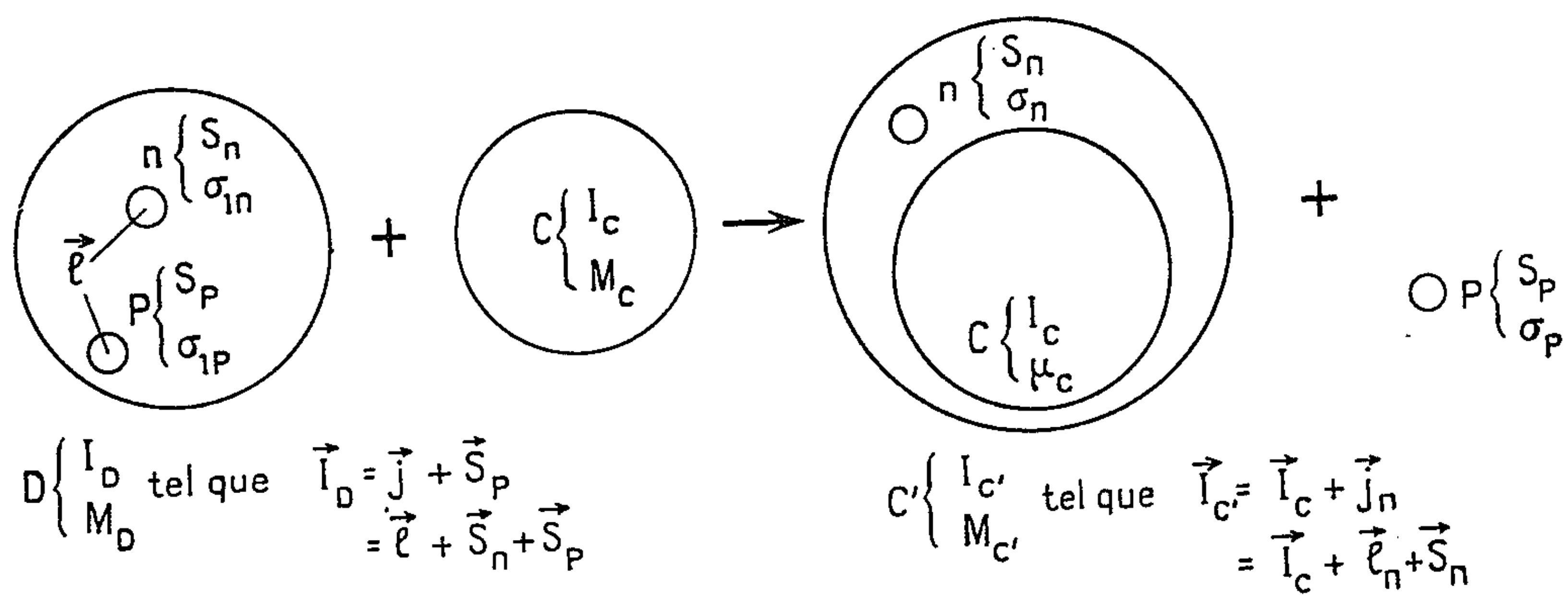


Fig. 2.

On constate d'abord que ce second terme apporte une contribution quasi négligeable aux faibles angles, ce qui montre que l'approximation de Butler-Born est suffisante dans ce domaine. Par contre, aux grands angles (en principe au-delà de 90°) le premier terme ne joue pratiquement aucun

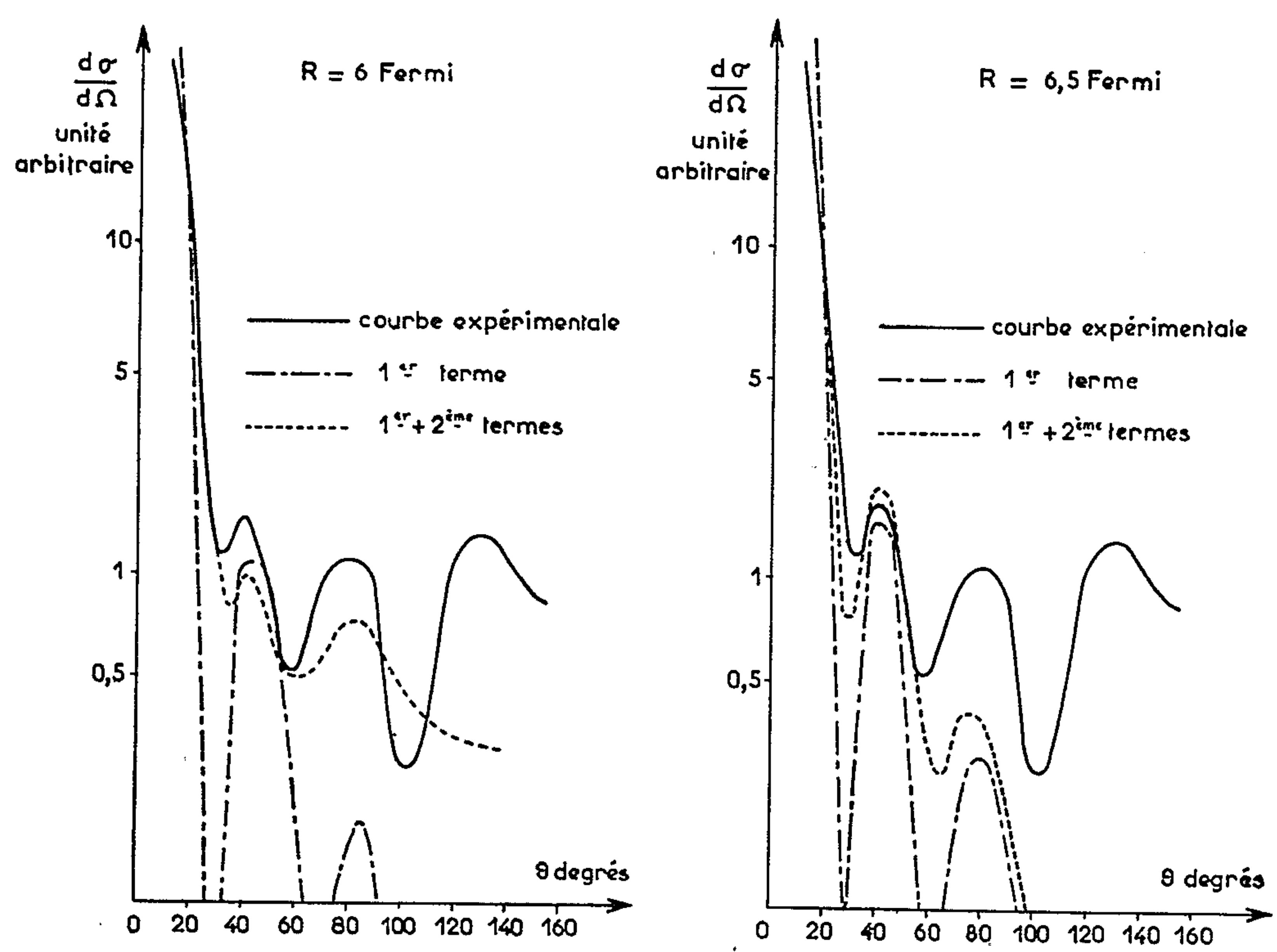




Fig. 3.

rôle et il n'est plus justifié de négliger l'influence du second. On remarque également qu'un effet important est d'éliminer les zéros du terme principal.

Nous avons essayé d'obtenir une concordance acceptable avec les résultats expérimentaux de Kuehner et Bromley ([3]), ce qui nous a conduits à fixer pour valeurs des paramètres des potentiels de Yukawa de la voie d'entrée :

— pour un rayon de « stripping » de 6 fermi :

$$V_0^\alpha = 370 \text{ MeV} \quad \text{et} \quad \mu_\alpha = 1 \text{ fermi};$$

— pour un rayon de « stripping » de 6,5 fermi :

$$V_\alpha^0 = 500 \text{ MeV} \quad \text{et} \quad \mu_\alpha = 1 \text{ fermi}.$$

Valeurs en bon accord avec les potentiels d'interaction de Gammel-Thaler. Ces résultats sont présentés sur la figure 3.

*En conclusion*, l'influence du second terme s'affirme comme l'une des explications possibles de l'absence de zéros de la distribution angulaire, permet de relier les potentiels des voies d'entrée et de sortie et, éventuellement, de pousser le calcul aux termes suivants sans introduire de nouveaux paramètres.

(*) Séance du 6 avril 1964.

([1]) J. Lafoucrière et E. El-Baz, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 115.
([2]) Tobocman, *Theory of direct nuclear reactions*, Oxford University Press, 1961.
([3]) Kuehner et Bromley, *Nucl. Phys.*, 21, 1960, p. 555.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Extension analogique des calculs de mécanique statique aux calculs de conduction vive en régime stationnaire.* Note (*) de M. **André Sotiriades**, présentée par M. Georges Darrieus.

1. Introduction. — L'objet de cette Note est la présentation d'une méthode de résolution de cas complexes de conduction thermique « vive » (1) en régime stationnaire, dans les plaques minces.

Il ne sera traité ici que du problème unidimensionnel qui comporte la résolution du cas du mur et sa généralisation au cas de $n$ murs. L'évacuation de la chaleur est assurée par un fluide réfrigérant véhiculé dans des conduits soudés sur la plaque. Ces dispositions se rencontrent dans certaines structures industrielles complexes. C'est le cas notamment de certains réacteurs nucléaires.

La méthode est basée sur l'existence d'une analogie mécanique thermique qui permet de s'appuyer au plus près sur la théorie de la stabilité des poutres continues de la résistance des matériaux.

2. Équation de résolution. Analogie mécanique. — La loi de Fourier dans un champ unidimensionnel, pour un tube de flux de section $s$ et une chute de température $\Delta t$ sur une longueur L, s'écrit

$$Q = \lambda S \frac{\Delta t}{L} \quad \text{d'où} \quad \Delta t = \frac{QL}{\lambda S} = QL'; \tag{1}$$

Q est la quantité de chaleur véhiculée dans l'unité de temps;
$\lambda$ est le coefficient de conductivité;
L′ représente une distance fictive proportionnelle à L.

Cette expression de $\Delta t$ est analogue à celle du moment $M = FL$ de la force F. (Il faut toutefois noter que ces grandeurs ne sont pas énergétiquement équivalentes.) Établissons cette analogie de façon générale.

Soit une travée courante avec, pour charge mécanique $p(x)$ sur une poutre et $\varphi(x)$ sur une plaque pour la charge calorifique. Les équations de résolution s'écrivent :

*Mécanique* (poutre).

$$\frac{d^2 M}{dx^2} = -p(x). \tag{2}$$

*Thermique* (plaque d'épaisseur $e$).

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = -\frac{\varphi(x)}{\lambda e}. \tag{2'}$$

Une double intégration donne

$$M(x) = -\int dx \int p\, dx + C_1 x + C_2; \tag{3}$$

$$t(x) = -\int dx \int \frac{\varphi\, dx}{\lambda e} + C'_1 x + C'_2. \tag{3'}$$

On sait que le moment en X s'écrit (*fig.* 1) :

$$M_X = M_0 + T_0 X - P_X d_X. \tag{4}$$

$M_0$ et $T_0$ sont respectivement le moment et l'effort tranchant en O ;
$P_X$ est la résultante des charges appliquées entre zéro et X ;
$d_X$ est la distance à X d'application de $P_X$.

Montrons qu'il en va de même pour l'équation thermique (3').

*a.* Les constantes s'écrivent : $c_2 = t(0) = t_0$ et $c_1 = (dt/dx)_{x=0}$.

*b.* Afin de respecter l'analogie mécanique, introduisons l' « effort tranchant » et la « réaction » calorifiques sur les appuis. Ils représentent les quantités de chaleur incidentes sur les appuis, mais changées de signe, soit ici : $Q_0 = \lambda e\,(dt/dx)_0$.

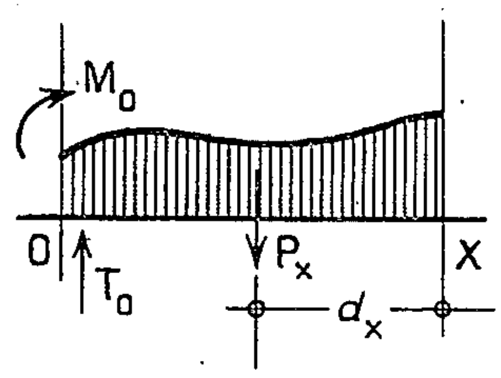


Fig. 1.

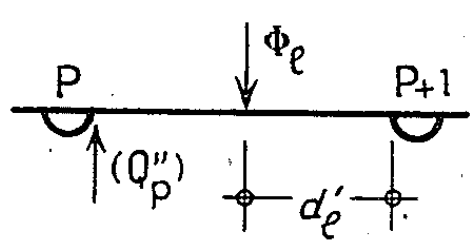


Fig. 2.

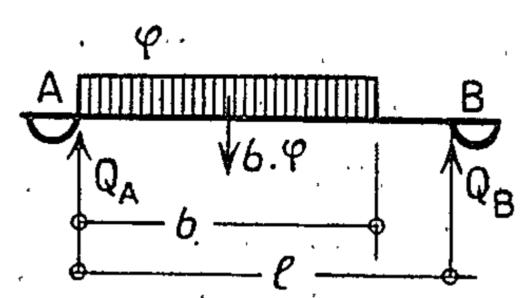


Fig. 3.

*c.* Soit $\Phi_x$ la somme des charges calorifiques de zéro à $x$.

Le premier terme de (3') s'écrit successivement :

$$-\int dx \int \frac{\varphi}{\lambda e}\,dx = -\iint^{x} \frac{d\Phi}{\lambda e}\,dx = -\int_0^X \frac{X-x}{\lambda e}\,d\Phi = -\int_0^X (X-x)'\,d\Phi = -\Phi_X\,d'_X ;$$

$d\Phi = \varphi\,dx$ est la charge calorifique élémentaire ;
$(X-x)/\lambda e$ est le « bras de levier » que nous écrirons $(X-x)'$ ;
$(X-x)'\,d\Phi$ représente donc le « moment calorifique » élémentaire ;
$d_X$ est la distance de $\Phi_X$ à la section X.

En définitive à (4) correspond l'expression thermique :

$$t_X = t_0 + Q_0 X' - \Phi_X\,d'_X. \tag{4'}$$

3. Conditions sur les appuis. — Traduisons le phénomène d'échange de chaleur sur appui en supposant nulle la température $\theta_f$ du fluide :

$$Q_p = \alpha\,t_p ; \tag{5}$$

$\alpha$ est le coefficient d'échange de chaleur par convection entre fluide et plaque par unité de longueur du conduit ; $t_p$ est la température de la plaque sur l'appui P ; $Q_p$ est le flux de chaleur incident en P, en provenance de la travée $(p-1)$, soit $Q'_p$ et de la travée $p$, soit $Q''_p$.

*Nota.* — Si $\theta_f$ n'est pas nul tout se passe comme si $Q_p$ subissait une majoration : $\Delta' Q = \alpha\theta_p$. Si l'appui n'est pas ponctuel, mais de largeur $a$, le flux supplémentaire reçu est $\Delta'' Q = a\varphi$.

4. Problème général des $n$ appuis. — L'expression de $Q_0$ est obtenue en faisant $X = l_p$ dans (4'), où $t_X$, $\Phi_X$, $d'_X$, $Q_0$ s'écrivent respectivement : $t_l$, $\Phi_l$, $d'_l$, $Q''_l$ (*fig.* 2). Reportant dans (4') cette expression, on obtient

$$t_X = \left[t_p + \frac{t_{p+1} - t_p}{l'_p} X'\right] + \left[\frac{\Phi_l d'_l}{l'_p} X' - \Phi_X d'_X\right]. \tag{6}$$

La première parenthèse traduit l'influence des appuis, la seconde concerne la travée indépendante ($t_p = t_{p+1} = 0$). Écrivant, dans la travée indépendante (réactions d'appuis entre parenthèses), le « moment » des charges par rapport à l'appui P + 1, il vient :

$$(Q''_p)\, l'_p = \Phi_l d'_l \qquad \text{et} \qquad (Q''_p)\, X' = \frac{\Phi_l d'_l X'}{l'_p} \qquad [\text{« moment » de } (Q''_p) \text{ par rapport à X}].$$

$\Phi_X d'_X$ est le « moment » par rapport à X des charges à gauche de cette section. Dans ces conditions le problème des $n$ appuis se traite progressivement par la détermination : des « réactions d'appuis » dans les travées indépendantes soit $(Q_p) = (Q'_p) + (Q''_p)$; des « efforts tranchants » dus à la continuité. Par ailleurs la condition d'échange sur appui permet d'écrire :

$$Q_p = \alpha t_p = \frac{t_{p-1} - t_p}{l'_{p-1}} + \frac{t_{p+1} - t_p}{l'_p} + (Q_p), \tag{7}$$

équation linéaire en $t$. On obtient ainsi, pour les $n$ appuis, un système de $n$ équations linéaires qui s'écrit, sous forme matricielle :

$$\left( \begin{Vmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \\ \cdots \end{Vmatrix} + \begin{Vmatrix} \frac{1}{l'_1} & -\frac{1}{l'_1} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{l'_1} & \frac{1}{l'_1} + \frac{1}{l'_2} & -\frac{1}{l'_2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{l'_2} & \frac{1}{l'_2} + \frac{1}{l'_3} & -\frac{1}{l'_3} \\ \cdots \end{Vmatrix} \right) \times \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (Q_1) \\ (Q_2) \\ (Q_3) \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

Soit, sous forme condensée, et compte tenu du nota ci-dessus :

$$\left( \boxed{\alpha_p} + \boxed{\frac{1}{l'_p}} \right) \{t_p\} = \{(Q_p) + \Delta' Q + \Delta'' Q\};$$

{ } matrice colonne, □ matrice carrée.

Cette notation trouve tout son intérêt si l'on écrit

$$\boxed{\{t_p\} = \boxed{A}\, \{(Q_p) + \Delta' Q + \Delta'' Q\},} \tag{9}$$

où $\boxed{A} = \left(\boxed{\alpha_p} + \boxed{1/l'_p}\right)^{-1}$ est la matrice de transfert du système constructif considéré qu'elle caractérise entièrement. Il est alors possible d'appliquer les ensembles de charges les plus variés.

Annexe. — Détermination comparée de la température maximale dans une plaque d'épaisseur $e$, recevant un flux $\varphi$, sur une largeur $b$; on adopte pour les températures sur appuis $t_A = t_B = 0$ (*fig.* 3).

1. *Calcul par l'analogie.*

La « Réaction d'appui » en A et le « Moment » en $x$, s'écrivent :

$$Q_A = b\varphi \frac{\left(l - \frac{b}{2}\right)}{l} \quad \text{et} \quad t_x = Q_A x' - (\varphi x)\frac{x'}{2} = \frac{\varphi x}{\lambda e}\left(b \frac{l - \frac{b}{2}}{l} - \frac{x}{2}\right).$$

Le « moment » est maximal quand « l'éffort tranchant » est nul :

$$Q_A - \varphi x_m = 0, \quad \text{d'où} \quad x_m = b \frac{l - \frac{b}{2}}{l},$$

abscisse pour laquelle :

$$t_m = \frac{\varphi b^2}{2\lambda e}\left(\frac{l - \frac{b}{2}}{l}\right)^2.$$

2. *Calcul thermique :*

$$0 < x < b : \quad \frac{d^2 t}{dx^2} = -\frac{\varphi}{\lambda e}, \quad \text{d'où} \quad t_x = -\frac{\varphi}{2\lambda e}x^2 + C_1 x;$$

$$b < x < l : \quad \frac{d^2 t}{dx^2} = 0, \quad \text{d'où} \quad t_x = C'_1 x + C'_2.$$

Les conditions aux limites conduisent à écrire un système de trois équations à trois inconnues (constantes d'intégration) :

pour $x = l$ :

$$t = 0 = C'_1 l + C'_2; \tag{1}$$

pour $x = b$ :

$$t = C'_1 b + C'_2 = -\frac{\varphi b^2}{2\lambda e} + C_1 b, \tag{2}$$

$$\left(\frac{dt}{dx}\right)_{x=b} = -\frac{\varphi b}{\lambda e} + C_1 = C'_1. \tag{3}$$

On obtient après résolution, pour $0 < x < b$ :

$$t_x = \frac{\varphi x^2}{2\lambda e} + \frac{\varphi b}{\lambda e}\left(\frac{l - \frac{b}{2}}{l}\right)x.$$

La température est maximale au point d'abscisse $x_m$ pour un gradient nul, soit

$$\frac{dt}{dx} = 0 = -\frac{\varphi}{\lambda e}x_m + \frac{\varphi b}{\lambda e}\left(\frac{l - \frac{b}{2}}{l}\right), \quad \text{d'où} \quad x_m = b\left(\frac{l - \frac{b}{2}}{l}\right),$$

abscisse pour laquelle on retrouve l'expression de $t_m$ ci-dessus.

Dans ce cas simple, on constate déjà un gain appréciable sur les temps de résolution et une diminution sensible des risques d'erreur.

Dans notre thèse (de thermique au C. N. A. M.), nous développons ces considérations et leur extension aux problèmes à deux dimensions.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) Conduction s'accompagnant d'une création de chaleur dans la masse, par dégradation d'énergie électrique, chimique, neutronique, etc.

ÉLECTRICITÉ. — *Action d'un harmonique 3 sur un résonateur linéaire : mise en évidence d'un « déphasage de transition ».* Note (*) de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

On excite un résonateur série linéaire à l'aide d'un générateur sinusoïdal auquel on superpose en synchronisme son troisième harmonique. Si l'on désigne par $\varphi$ le déphasage entre les deux courants dont la superposition constitue la réponse du système à l'action d'un tel générateur, on montre que le faisceau $\varphi(\omega, Q_0)$ ($\omega$, fréquence) où le paramètre est le coefficient de qualité $Q_0$, présente des variétés à une bosse et à deux bosses avec passage des unes aux autres par une valeur de transition de $Q_0$ donnant lieu à une courbe très plate pour une très large bande de fréquences.

1. *Étude analytique.* — L'équation différentielle d'un résonateur série électrique L, R, C excité par un générateur sinusoïdal de fréquence $\omega$ auquel on superpose, en synchronisme, un autre signal sinusoïdal de fréquence triple :

$$L\frac{di}{dt} + \frac{1}{C}\int i\,dt + Ri = E(\cos\omega t + \lambda\cos 3\omega t)$$

admet comme solution

$$i = I_1\cos(\omega t + \varphi_1) + I_3\cos(3\omega t + \varphi_3),$$

avec

$$I_1 = \frac{E}{\sqrt{X_1^2 + R^2}}, \qquad I_3 = \frac{\lambda E}{\sqrt{X_3^2 + R^2}} \qquad (\lambda,\ \text{paramètre}),$$

$$X_1 = L\omega - \frac{1}{C\omega}, \qquad X_3 = 3L\omega - \frac{1}{3C\omega}, \qquad \operatorname{tg}\varphi_1 = -\frac{X_1}{R}, \qquad \operatorname{tg}\varphi_3 = -\frac{X_3}{R}.$$

Si l'on désigne par $\varphi$ la différence $\varphi_1 - \varphi_3$, et si l'on utilise les paramètres suivants :

$Q_0 = L\omega_0/R$, coefficient de qualité du circuit à la résonance $\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$;

$\alpha = 1/Q_0$ et $n = \omega/\omega_0$, fréquence réduite,

on trouve, tous calculs faits, pour l'expression de $\varphi$,

$$\boxed{\operatorname{tg}\varphi = \frac{2n\alpha(1 + 3n^2)}{3\alpha^2 n^2 + (n^2 - 1)(9n^2 - 1)}.}$$

L'intérêt présenté par cette étude est qu'on peut effectuer une discussion complète de la fonction $\varphi(n, \alpha)$ en remarquant que l'équation bicubique donnant les maximums et les minimums est décomposable en facteurs suivant :

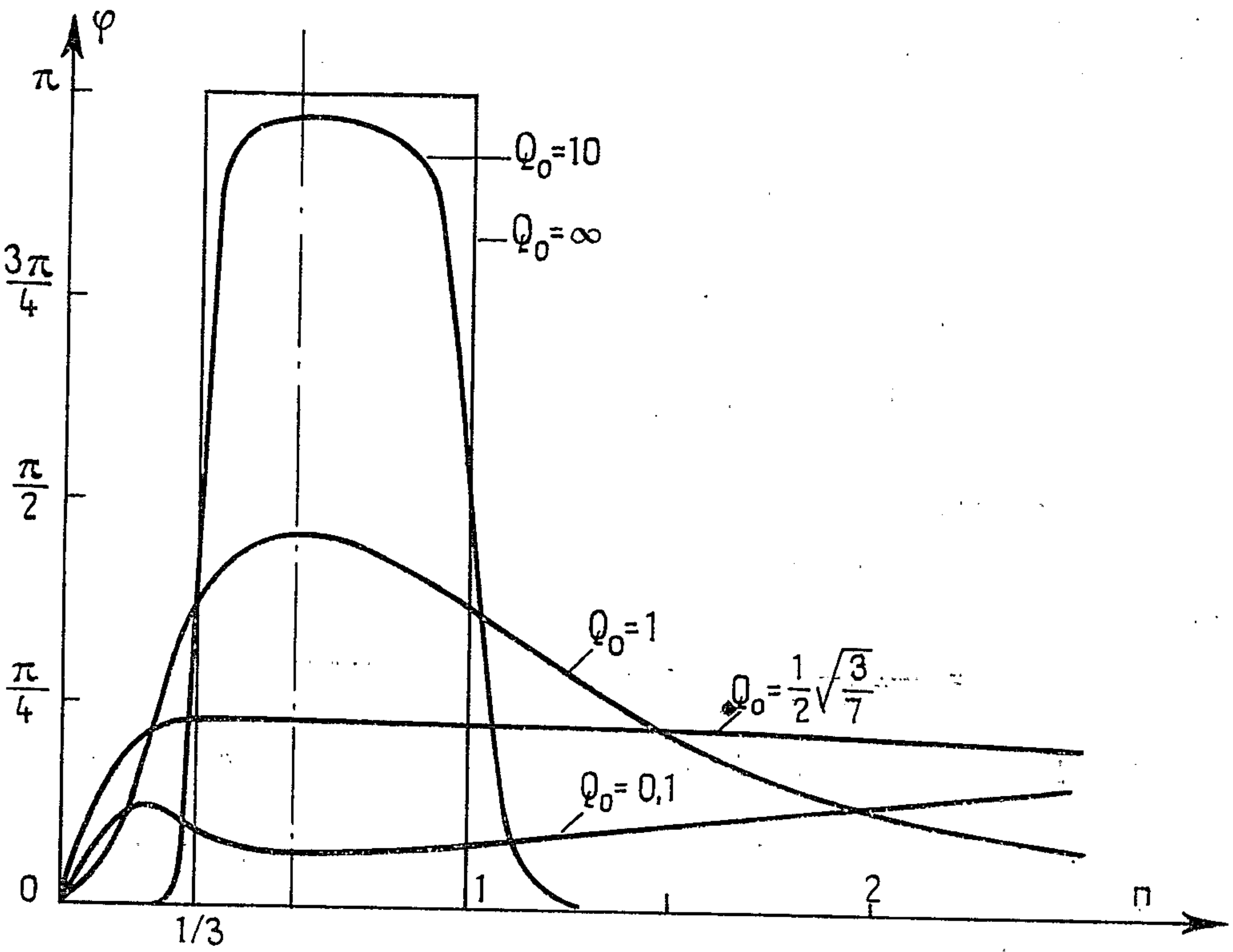
$$[9n^4 - (12 - A)n^2 + 1](3n^2 - 1) = 0, \qquad \text{avec} \quad A = 10 - 3\alpha^2;$$

— pour $3n^2 - 1 = 0$ : le lieu des maximums et des minimums est une droite parallèle à l'axe des ordonnées; il correspond à une *moyenne fréquence fixe* $n = 1/\sqrt{3}$ située entre la résonance fondamentale et la résonance sous-harmonique ($n = 1$ et $n = 1/3$);

— pour $9n^4 + (12 + A)n^2 + 1 = 0$ : la discussion analytique montre que les *maximums* sont réels à condition que

$$\alpha > 2\sqrt{\frac{7}{3}}.$$

De sorte que les courbes de déphasage du résonateur série linéaire, système à un degré de liberté, présentent l'allure des courbes de résonance d'un système couplé, à deux degrés de liberté, avec des variétés à une bosse




et à deux bosses, suivant que le coefficient de qualité $Q_0$ est supérieur ou inférieur à une valeur de transition

$$\boxed{Q_t = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{7}}.}$$

On peut remarquer que cette valeur, voisine de 0,3, est très faible pour des circuits électriques; elle est plus courante pour d'autres circuits, mécaniques par exemple. Mais il est intéressant de noter que la phase $\varphi$ *reste pratiquement constante dans une très large bande de fréquences.* En effet,

— pour $n = 1/\sqrt{3}$ :

$$\varphi = \text{arc tg}\sqrt{\frac{7}{3}} = 41°24'.$$

— pour $n = 1$ et $n = 1/3$ :

$$\varphi = \text{arc tg}\frac{4}{\sqrt{21}} = 41°6'.$$

Ainsi, pour une bande de fréquences allant de $f$ à $3f$, la phase précédente reste constante à moins de 1 % près.

2. *Conclusions.* — On peut appliquer les résultats de l'étude qui précède à la réalisation de systèmes à déphasage constant dans une large bande de fréquences.

On peut aussi éclairer d'une manière nouvelle certains aspects de la résonance non linéaire pour l'explication desquels on examine toujours les amplitudes, mais jamais les phases. Bien que tout système linéaire ne présente pas, par exemple, de phénomène de saut, on peut pressentir que, par déformation continue (et peut-être faible mais suffisante) d'un paramètre donnant ainsi naissance à un saut, la phase (dans l'approximation du premier et du troisième harmonique) doit tourner rapidement. D'où exclusion, pour l'observation de ce phénomène, des systèmes à faible coefficient de qualité. D'autre part, on peut remarquer aussi que, les circuits devant être sélectifs, l'une au moins des fréquences de saut se place au voisinage de la fréquence de résonance. Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement sur des circuits à ferrite; ils ont fait l'objet d'une précédente Note [1].

On peut aussi remarquer que, du point de vue des amplitudes, le problème étudié est aussi celui d'un circuit *non linéaire* d'impédance Z telle que

$$\frac{1}{Z^2} = \frac{1}{Z_1^2} + \frac{1}{Z_3^2}, \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} Z_1 = R + j\left(L\omega - \dfrac{1}{C\omega}\right), \\ Z_3 = \dfrac{R}{\lambda} + j\left(\dfrac{3L\omega}{\lambda} - \dfrac{1}{3\lambda C\omega}\right) \end{cases}$$

excité par un générateur *sinusoïdal pur*.

La figure ci-contre présente le tracé de quelques courbes de phase pour des valeurs de $Q_0$ variant de 10 à 0,1. Nous avons retrouvé ces mêmes courbes à l'aide d'un montage expérimental simple qui nous a permis d'illustrer cette théorie sans aucune difficulté.

(*) Séance du 23 mars 1964.

[1] L. Sideriadès et R. Bouc, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2234.

*(Faculté des Sciences et Centre de Recherches physiques, Marseille.)*

DIÉLECTRIQUES. — *Électrisation du polystyrène soumis préalablement à l'action du rayonnement* $\gamma$. Note (*) de M. **Georges Asch**, M^lle **Marie-Claude Félix** et M. **Roger Ongaro**, transmise par M. Georges Déjardin.

On sait qu'aucune polarisation permanente associée à des hétérocharges (de signe opposé à celui de la charge de l'électrode en regard) n'apparaît dans le polystyrène sous l'action d'un champ électrique [1]. D'autre part, une irradiation $\gamma$ libère dans cette substance des électrons et des trous, ce qui donne naissance à des radicaux libres [2]. On a constaté que l'action *subséquente* d'un champ électrique permet de séparer d'une manière durable les charges ainsi créées, en produisant une polarisation dont on a étudié les caractères.

Les échantillons de polystyrène (produit commercial), constitués par des disques de 1,5 mm d'épaisseur et de 50 mm de diamètre, sont irradiés à l'aide d'une source de $^{60}Co$, l'intensité de dose étant de l'ordre de $10^5$ r/h. Ils sont placés ensuite entre les armatures d'un condensateur plan [3]. La variation de l'hétérocharge ainsi obtenue est représentée, en fonction de la *durée de l'irradiation préalable*, par la courbe de la figure 1, qui se rapporte à un champ de 10 kV/cm; la valeur maximale correspondante ne peut être atteinte qu'après une exposition au rayonnement de quelques dizaines de minutes. La courbe de la figure 2 représente la variation avec le *temps de polarisation;* elle montre qu'on s'approche de la saturation en appliquant le champ pendant 100 à 150 h. En expérimentant sur différents échantillons ayant reçu la *même dose de rayonnement*, on trouve que la valeur limite de l'hétérocharge (saturation) augmente d'abord à peu près linéairement avec le *champ appliqué*, puis de moins en moins vite, ainsi que l'indique la courbe de la figure 3, ce qui est peut-être dû à la formation d'une homocharge. Enfin, la valeur limite de saturation décroît rapidement, comme le montre la figure 4, si *l'intervalle de temps qui sépare la fin de l'irradiation du début de la polarisation* va en augmentant.

La courbe de la figure 5 se rapporte à un échantillon polarisé à saturation et mis en court-circuit après la suppression du champ. Au cours des 50 premières heures, l'hétérocharge subit une diminution de l'ordre de 20 à 30 % de sa valeur initiale, mais la décroissance est ensuite beaucoup plus lente (environ 0,1 % par jour). La disparition progressive des charges a été observée également sur des échantillons non court-circuités ou placés dans un champ dont le sens est inverse de celui du champ qui a produit la polarisation; la diminution présente alors les mêmes caractères qu'avec les échantillons court-circuités, la baisse initiale rapide étant toutefois plus accusée. Ces dernières expériences montrent que le principe de superposition ne s'applique pas aux variations des hétérocharges considérées.

On fait disparaître toute polarisation en exposant derechef au rayonnement $\gamma$, pendant 45 mn environ, un échantillon polarisé et court-circuité.

Ces résultats peuvent être interprétés par la théorie phénoménologique proposée par Kallman et Rosenberg dans leur étude de la polarisation, sous l'action d'un rayonnement, de substances photoconductrices (4).

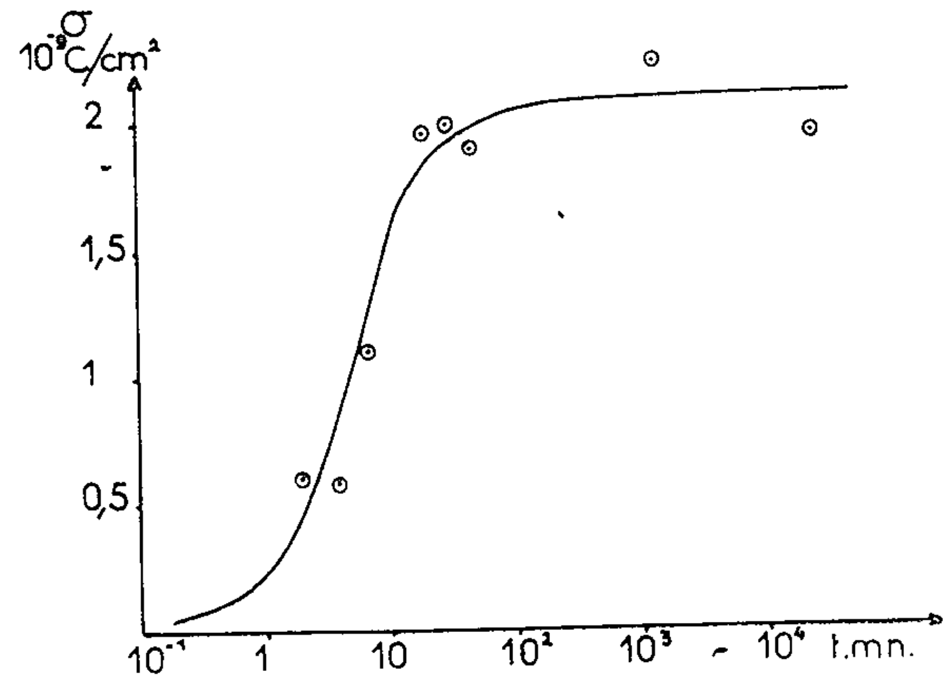



Fig. 1.

Les charges libres qui résultent de l'irradiation $\gamma$, en se déplaçant dans le champ appliqué, forment deux distributions spatiales, de signes contraires, plus ou moins localisées au voisinage des faces du disque. Ces distributions sont constituées, au moins partiellement, par des charges fixées dans des pièges dont l'existence est due à des impuretés et à la

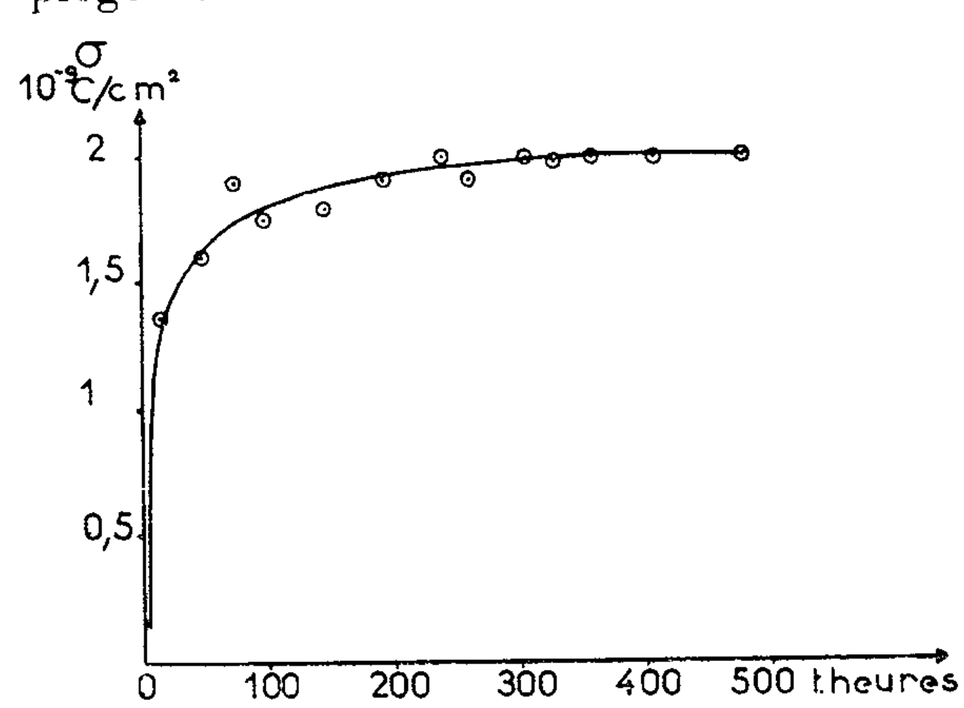



Fig. 2.

structure polycristalline du produit. En première approximation, on peut les remplacer par deux couches planes de densités $\sigma_0$ et $-\sigma_0$, de telle sorte que le champ $E_i$ à l'intérieur de l'échantillon ait pour expression : $E_i = V/e - 2(\sigma_0/\varepsilon)(d/e)$, en désignant par V la tension appliquée aux électrodes en contact avec les faces du disque, par $\varepsilon$ la constante diélectrique de la substance, par $e$ l'épaisseur de l'échantillon, et par $d$ la distance qui sépare chacune des couches de la surface du disque la plus proche (c'est-à-dire de l'armature correspondante du condensateur de mesure).

Pour la tension V, la valeur maximale de $\sigma_0$, atteinte lorsque $E_i$ devient nul, est $\sigma_{0m} = V\varepsilon/2\,d$. On a utilisé, pour apprécier la valeur de l'hétérocharge, la méthode du condensateur à armature mobile ([5]), qui donne la densité $\sigma$ portée en ordonnée dans les diagrammes des figures 1 à 5. Cette densité $\sigma$ est reliée à $\sigma_0$ par la formule : $\sigma = \sigma_0\,(e - 2\,d)/e$, qui est évidemment valable pour les valeurs maximales $\sigma_m$ et $\sigma_{0m}$.

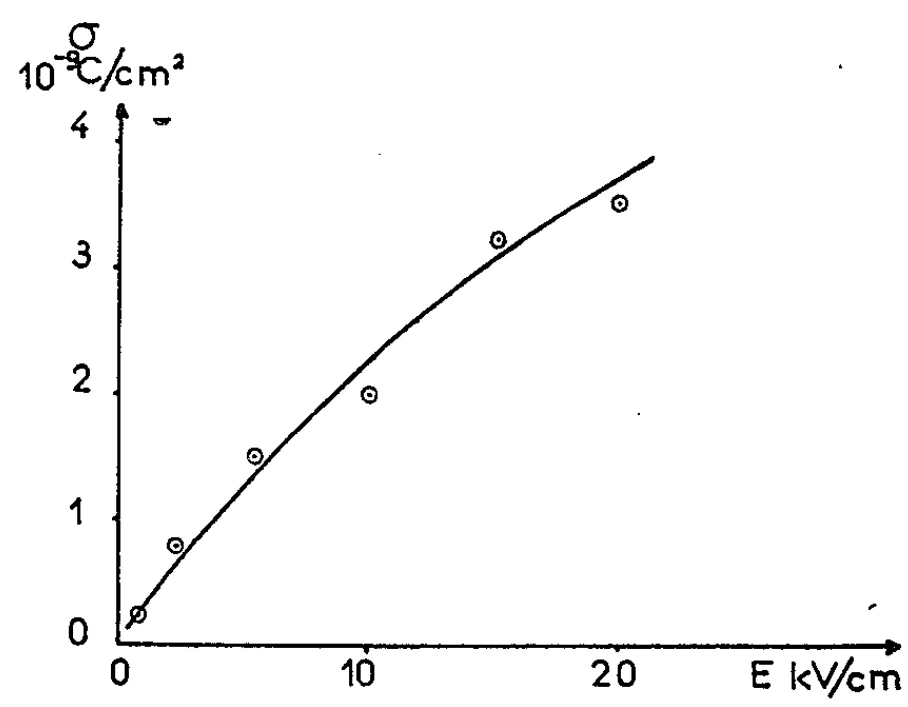



Fig. 3.

Lorsque la durée de l'irradiation préalable est suffisamment faible, la densité mesurée est inférieure à la valeur $\sigma_m$ correspondant à la tension appliquée. Les charges libres qui ont pris naissance dans la substance ne sont pas assez nombreuses pour annuler, après avoir été rassemblées dans les distributions voisines des deux faces, le champ intérieur $E_i$.

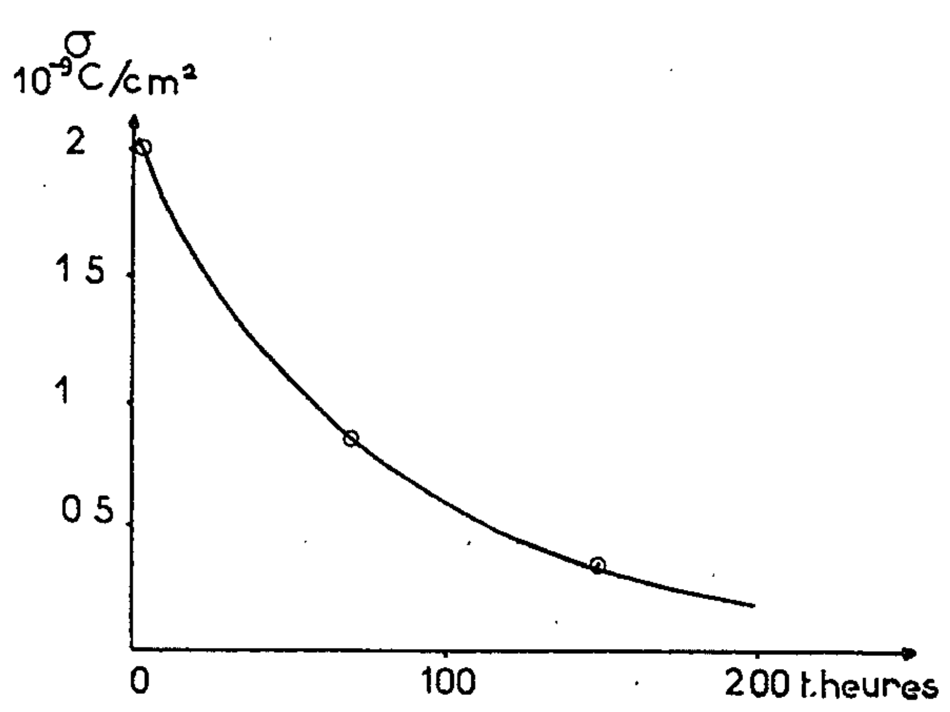



Fig. 4.

Dans ces conditions, la saturation observée en prolongeant l'action du champ indique que *toutes* les charges libres présentes ont effectivement contribué à la formation des deux distributions. L'expérience montre bien que, tant qu'elle reste inférieure à $\sigma_m$, la densité mesurée augmente avec la durée de l'exposition au rayonnement $\gamma$, c'est-à-dire avec le nombre des charges libres rendues disponibles (*fig.* 1).

Dans le cas où l'irradiation est assez longue pour permettre d'atteindre, en appliquant ensuite une certaine tension, la densité maximale correspondante $\sigma_m$, la saturation obtenue en faisant croître la durée de la polarisation est due à l'annulation concomitante du champ intérieur $E_i$. Quel que soit le nombre des charges libres disponibles, la densité mesurée ne peut alors dépasser la valeur $\sigma_m$ qui, pour $V = 1500$ V, est égale à $2.10^{-9}$ Cb/cm². Bien entendu, conformément aux expressions de $\sigma_{0m}$ et de $\sigma$, la densité $\sigma_m$ augmente en même temps que la tension appliquée (*fig.* 3).

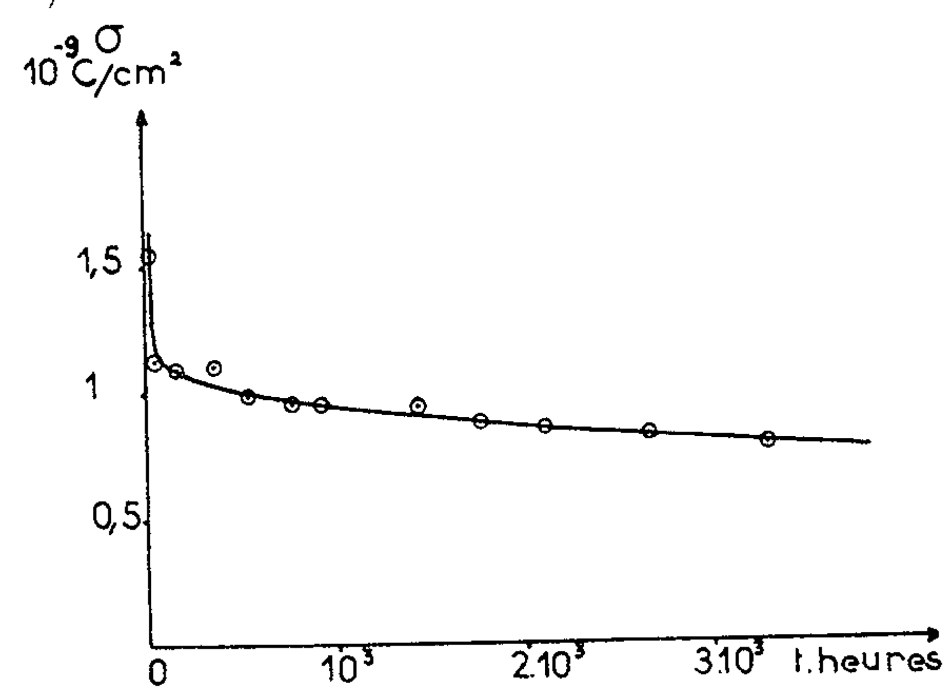



Fig. 5.

Si l'on met en court-circuit un échantillon polarisé, la différence de potentiel entre les électrodes s'annule; le champ intérieur, qui devient $E'_i = -2(\sigma_0/\varepsilon)(d/e)$, change de sens et tend maintenant à faire disparaître l'hétérocharge. La diminution initiale rapide de celle-ci doit effectivement être attribuée à l'action *dépolarisante* du nouveau champ, qui paraît agir surtout sur des charges demeurées libres ou fixées dans des pièges peu profonds, mais beaucoup moins sur une portion *relativement stable* de l'hétérocharge, constituée sans doute par des charges retenues dans des pièges plus profonds. L'excitation thermique, s'ajoutant à l'action du champ $E'_i$, explique vraisemblablement la lente décroissance ultérieure, qui peut être suivie pendant plusieurs semaines (*fig.* 5).

L'effet d'une nouvelle irradiation sur un échantillon polarisé et mis en court-circuit résulte du déplacement dans le champ $E'_i$ des charges libres créées par le rayonnement $\gamma$; on conçoit que la polarisation disparaisse rapidement dans ces conditions.

(*) Séance du 13 avril 1964.

[1] B. Gross, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1, 1950, p. 259.

[2] R. E. Florin, L. A. Wall et D. W. Brown, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1304.

[3] On notera que, dans un champ suffisamment intense ($E > 30$ kV/cm), des homocharges (du signe de la charge de l'électrode voisine) apparaissent sur les faces d'un disque *non irradié*.

[4] H. Kallmann et B. Rosenberg, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1596.

[5] B. Gross et L. Ferreira Denard, *Phys. Rev.*, 67, 1945, p. 253.

(*Laboratoire d'Électronique de l'Université de Lyon, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e.*)

MAGNÉTISME. — *Relaxation ferromagnétique étudiée par la croissance transitoire des ondes de spin excitées par pompage parallèle.* Note (*) de M. **Henri Le Gall**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de la croissance transitoire des populations d'ondes de spin par pompage parallèle a permis de déterminer expérimentalement, pour des champs magnétiques continus internes supérieurs à $H_c = -2\pi M + [(2\pi M)^2 + (\omega/2\gamma)^2]^{1/2}$, la direction de propagation des magnons excités paramétriquement, leur taux de relaxation et leur vecteur d'onde $k$.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié la croissance transitoire des populations d'ondes de spin excitées paramétriquement par un champ magnétique hyperfréquence de forte amplitude $h$ et de pulsation $\omega$, appliqué parallèlement au champ magnétique continu H. Nous avons vu, en particulier, que ces populations d'ondes de spin croissent exponentiellement dès que nous réalisons la condition $\gamma h(\omega_M/2\omega)\sin^2\theta_k \geq \eta_k$, les notations étant les mêmes que dans la référence ([1]). Nous appellerons « taux d'excitation » le premier membre de cette inégalité. La valeur minimale de $h$, soit $h_{crit}$, qui entraîne l'égalité pour l'expression ci-dessus détermine le seuil critique d'excitation pour le magnon considéré, soit :

$$h_{crit} = \left(\frac{\omega}{\omega_M}\right) \min_k \left(\frac{\sin^2\theta_k}{\Delta H_k}\right). \tag{1}$$

Dans la présente Note, nous avons déterminé expérimentalement, pour $H > H_c$, simultanément la direction de propagation $\theta_k$ des magnons excités paramétriquement, leur taux de relaxation $\eta_k$, et leur vecteur d'onde $k$. [$H_c$ correspond au seuil d'excitation minimal de la « courbe papillon » ([1])]. Ceci a permis d'établir trois faits principaux :

1° $k \neq 0$ pour $H > H_c$;

2° Quand H croît au-delà de $H_c$, $\eta_k$ passe par un maximum et s'annule sur la limite inférieure du spectre des ondes de spin ($\theta_k = 0$);

3° La connaissance de $\eta_k$ pour $H > H_c$ permet de définir une structure tout au moins qualitative du taux de relaxation pour un magnon d'énergie $\hbar\omega_k$ et de vecteur d'onde $k$ quelconque du spectre des ondes de spin.

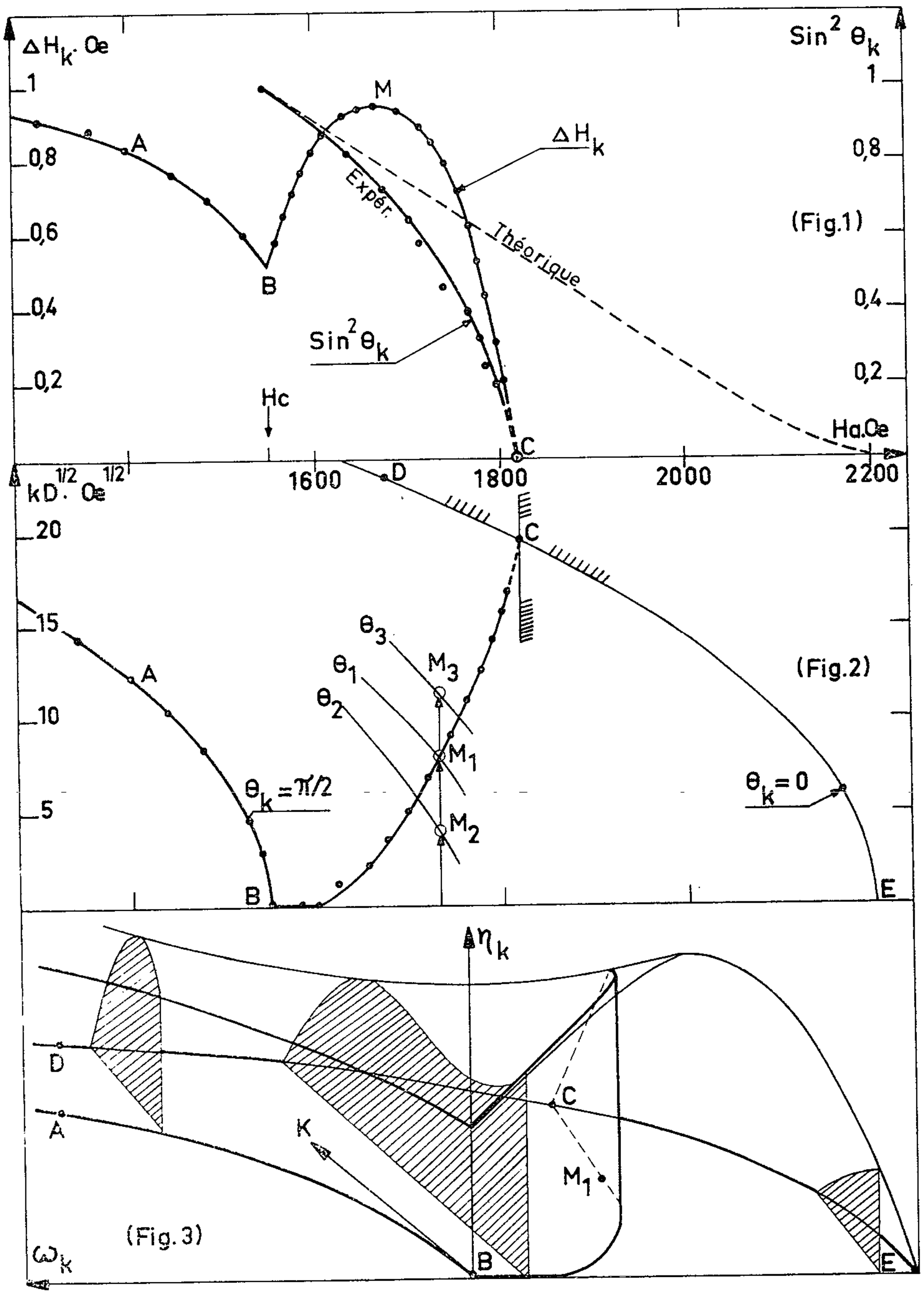
En effet, nous savons ([1]) qu'une population $u_k$ donnée d'onde de spin est obtenue en un temps $\tau$ d'autant plus court que $h$ est plus élevé et que $\eta_k = \gamma\Delta H_k/2$ est plus faible. La figure 1 de la référence ([1]) résume ces propriétés qui vérifient la relation suivante :

$$\tau = \frac{2B\omega}{\gamma\omega_M\left[h - \alpha - \beta(H_c - H)^{\frac{1}{2}}\right]}. \tag{2}$$

De cette figure nous pouvons déduire immédiatement une famille de droites $h = f(1/\tau)$, de paramètre $H_a$ ($H_a$, champ magnétique continu appliqué) qui satisfont à la relation

$$(3) \qquad h = \left(\frac{2B\omega}{\gamma\omega_M\tau\sin^2\theta_k}\right) + \frac{\omega\Delta H_k}{\omega_M\sin^2\theta_k}.$$

La pente et l'ordonnée à l'origine de ces droites déterminent respectivement $\theta_k$ et $h_{crit}$ en fonction de $H_a$. Le problème consiste donc à relever,



pour $H > H_c$, un réseau $\tau = f(H_a)$, de paramètre $h$, avec autant de précision que possible. La figure 1 représente $\sin^2\theta_k$ et $\Delta H_k$ en fonction de $H_a$. Sur cette même figure, nous avons tracé en pointillé, la courbe théorique

$$(4) \qquad \sin^2\theta_k = \frac{1}{4\pi M}\left[\frac{b^2}{H_i} - H_i\right], \qquad \text{où} \quad H_i = H_a - \frac{4\pi M}{3} \quad \text{et} \quad b = \frac{\omega}{2\gamma}.$$

Cette équation (4) déduite de la relation de dispersion des ondes de spin donne la variation de $\sin^2\theta_k$ en fonction de $H_a > H_c$ dans l'hypothèse simplificatrice où $k$ est strictement égal à o pour les magnons excités. Les courbes théorique et expérimentale confondues pour 1547 Oe $< H_a <$ 1620 Oe, se séparent nettement au-delà de $H_a =$ 1620 pour présenter des concavités opposées. Donc, contrairement aux hypothèses formulées par certains auteurs [(2), (3)], pour $H > H_c$ le vecteur d'onde $k$ des magnons excités paramétriquement, nul dans une faible plage, devient comparable à celui des magnons excités pour $H_a < H_c$ ($\theta_k = \pi/2$). Connaissant $\sin^2\theta_k$, il est maintenant possible de tracer $k = f(H_a)$ (*fig.* 2), à partir de la relation de dispersion des magnons.

*Remarque.* — La branche AB n'est autre, à un coefficient $D^{1/2}$ près sur l'axe des ordonnées, que la limite supérieure du spectre des ondes de spin ($\theta_k = \pi/2$). Pour mieux situer le problème, traçons la limite inférieure DE ($\theta_k = 0$) de ce même spectre. Nous avons ainsi déterminé la courbe de dispersion des magnons excités paramétriquement pour $H_a \lessgtr H_c$. Par extrapolation de la courbe expérimentale $\sin^2\theta_k = f(H_a)$, nous pouvons déduire la limite supérieure d'excitation des magnons, soit $H_a =$ 1820 Oe, qui est beaucoup plus petite que la limite $\omega/2\gamma$ généralement admise avec $k = 0$ (3) ($\omega/2\gamma$ correspond à 2 210 Oe dans le cas présent). Ceci étant, nous remarquerons sur la figure 2, que l'extrapolation de $k = f(H_a)$ jusqu'à $H_a =$ 1820 Oe, limite cette courbe exactement sur le bord inférieur théorique du spectre des ondes de spin, au point C. Cette coïncidence des limites théorique DCE du spectre et expérimentale $BM_1C$ des magnons excités paramétriquement, indique le degré d'exactitude des mesures effectuées. Enfin, connaissant $h_{\text{crit}}$ et $\sin^2\theta_k$, (1) permet de définir $\Delta H_k$; c'est ce que représente la courbe ABMC de la figure 1. Seule la partie AB a été étudiée en détail par plusieurs auteurs [(2), (3), (5)] qui ont vérifié que $\Delta H_k$ croît proportionnellement à $k$.

Examinons en détail la partie BMC (*fig.* 1). Après passage par un maximum ($H_a =$ 1680 Oe), $\Delta H_k$ décroît et tend vers zéro pour $H_a =$ 1820 Oe. La théorie laisse prévoir que $\Delta H_k = 0$ sur la limite inférieure du spectre des ondes de spin ($\theta_k = 0$). En effet, $\Delta H_k$ est lié à des transitions dans lesquelles deux magnons $k$ et $k'$ sont annihilés et un troisième magnon $k''$ créé (confluence de deux magnons), et à des transitions dans lesquelles un magnon $k$ est annihilé et deux magnons $k'$ et $k''$ sont créés (partage

d'un magnon). Plus le nombre de ces transitions sera important et plus $\Delta H_k$ sera élevé. La théorie des perturbations dépendant du temps donne la probabilité de transition $W_{if}$ de ces processus :

$$(5)\qquad W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle i|H_p|f\rangle|^2\,\delta(E_i - E_f),$$

$E_i$ et $E_f$ sont les énergies initiale et finale de la transition considérée, et $\langle i|H_p|f\rangle$ est l'élément de matrice correspondant à l'hamiltonien de perturbation pris entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$. Cet hamiltonien de perturbation a pour expression [éq. (7) de ([2])]

$$(6)\qquad H_p = \sum_{kk'k''}(\Phi_{kk'k''}a_k a_{k'} a_{-k''} + \text{compl. conj.}),$$

avec

$$(7)\qquad \Phi_{kk'k''} = C \sin 2\theta_k \exp(-i\varphi_k)\,\delta_{k+k'+k''}.$$

Compte tenu de (6) et (7), $W_{if}$ et, par suite, $\Delta H_k$ tendent vers zéro avec $\theta_k$. C'est ce qui justifie la partie décroissante (MC, *fig.* 1) du taux de relaxation pour $H_a > 1680$ Oe. Enfin, $\Delta H_k$ maximal pour $H_a = 1680$ Oe correspond à des magnons paramétriques se propageant dans la direction $\theta_k = 57°$, avec un vecteur d'onde $k$ tel que $kD^{1/2} = 4$ Oe$^{1/2}$ (soit $\lambda = 1\,\mu$ environ).

*Discussion.* — Nous savons que les ondes de spin sont excitées paramétriquement si le taux d'excitation, qui a été défini plus haut, est supérieur au taux de relaxation. Sur la figure 2, le taux d'excitation au point $M_2$ est supérieur au taux d'excitation au point $M_1$ (puisque $\theta_2 > \theta_1$). Néanmoins, seuls les magnons en $M_1$ sont excités, donc $\Delta H_k(M_1) < \Delta H_k(M_2)$. Par contre, rien ne peut être déduit au sujet de $\Delta H_k(M_3)$, car le taux d'excitation en $M_3$ est plus faible qu'en $M_2$. Cependant, compte tenu des résultats acquis précédemment ($\Delta H_k = 0$ pour $\theta_k = 0$), il est logique de penser que $\Delta H_k(M_3) < \Delta H_k(M_1)$.

Nous pouvons conclure en disant que si nous portons perpendiculairement en chaque point du spectre des ondes de spin un vecteur de longueur proportionnelle à $\eta_k$ en ce point, l'extrémité de ces vecteurs a pour lieu une surface gauche (*fig.* 3) dont l'allure générale est semblable à celle d'un paraboloïde hyperbolique ([6]).

(*) Séance du 6 avril 1964.

([1]) H. Le Gall, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 502.
([2]) E. Schlomann, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 1312.
([3]) U. Milano et E. Schlomann, *Proc. I. E. E.*, 109, Part B, Suppl. n° 21.
([4]) J. E. Kunzler, L. R. Walker et J. K. Galt, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1609.
([5]) E. H. Turner, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 100.
([6]) H. Le Gall, *Thèse* (à paraître).

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Diffusion magnétique critique de phonons. Cas ferromagnétique.* Note (*) de M. **Maurice Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule, au voisinage du point de Curie, les corrélations du type $\langle S_z^2(\vec{R}) S_z^2(o) \rangle - \langle S_z^2 \rangle^2$ intervenant dans la diffusion magnétique des phonons. Ces corrélations permettent d'exprimer la section efficace de diffusion, donc le coefficient d'absorption d'ultrasons [1] et la contribution d'origine magnétique à la résistivité thermique. Nous nous limitons évidemment au cas des ferromagnétiques isolants.

1. *Section efficace de diffusion.* — Pour un système de spins $S > 1/2$, l'hamiltonien d'interaction spin-phonon est quadratique en variables de spin. Si l'on s'intéresse à un processus d'interaction à deux phonons — un phonon $\vec{k}$ est absorbé, un phonon $\vec{k}'$ est émis — l'hamiltonien est également une fonction quadratique des déformations ε. Ainsi un terme caractéristique du potentiel diffuseur qui traduit l'effet du désordre magnétique sur la propagation des vibrations du réseau, sera :

$$\mathcal{H}_{sp} = A\,\varepsilon(\vec{k})\,\varepsilon(\vec{k}')\,(S_z^2 - \langle S_z^2 \rangle). \tag{1}$$

Traitée dans l'approximation de Born, la section efficace de diffusion $d\sigma/d\Omega$ s'exprimera en fonction de la transformée de Fourier de la corrélation $\langle S_z^2(\vec{R}, t)\, S_z^2(o, o) \rangle - \langle S_z^2 \rangle^2$, suivant un raisonnement analogue à celui de Van Hove pour la diffusion magnétique des neutrons [2]. Pour $S = 1/2$, les corrélations utiles sont du type $\langle S_z(\vec{R}, t)\, S_z(o, o) \rangle - \langle S_z \rangle^2$, comme pour les neutrons. Au voisinage du point de Curie $T_c$, la portée des corrélations augmente considérablement et ceci se traduit par une diffusion « critique » exceptionnellement importante. D'autre part, on peut montrer à partir de l'équation de diffusion de l'aimantation [2], que, pour $T \simeq T_c$, la contribution des forces d'échange à la relaxation devient négligeable par rapport à celle des autres causes de relaxation. Par suite, si pour $T \simeq T_c$ le temps de relaxation $\tau$ dû à ces autres causes (couplage spin-orbite en particulier) est lui-même bien supérieur à $1/\omega$, $\omega$ étant la fréquence du phonon diffusé, l'approximation « statique » est justifiée : la diffusion est pratiquement élastique et ne dépend que des corrélations spatiales $\langle S_z^2(\vec{R})\, S_z^2(o) \rangle - \langle S_z^2 \rangle^2$. Nous nous placerons dans cette hypothèse; c'est-à-dire que si $\tau(T_c) \simeq 10^{-8}$ s par exemple, nous exclurons de cette étude le cas des ultrasons de fréquence inférieure à 100 MHz (ceux-ci seront diffusés inélastiquement et pourront

même être absorbés suivant un simple processus direct). On trouve dans ces conditions :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\frac{3\,\mathrm{N}}{4\pi}\,\frac{n_\omega+1}{d^2u^7}\,\mathrm{A}^2\omega^4\sum_{\vec{\mathrm{R}}}e^{i\vec{q}.\vec{\mathrm{R}}}\left[\left\langle \mathrm{S}_z^2(\vec{\mathrm{R}})\,\mathrm{S}_z^2(0)\right\rangle-\langle \mathrm{S}_z^2\rangle^2\right], \tag{2}$$

avec $(d\sigma/d\Omega)d\Omega$, probabilité par unité de temps pour que le phonon $\vec{k}$ soit diffusé suivant $\vec{k}'=\vec{k}+\vec{q}$ dans l'angle solide $d\Omega$; N, nombre de spins par centimètre cube; $d$, densité du cristal; $u$, vitesse du son; $n_\omega=(e^{\hbar\omega/kT}-1)^{-1}$, nombre de phonons $\hbar\omega$ à l'équilibre thermique; et, pour le spectre des phonons, un modèle de Debye isotrope.

*Remarques :*

*a.* La structure en domaines, dans la phase ordonnée, n'affecte pas considérablement ce résultat : les contributions des différents domaines s'additionnent sans interférences, et il faudrait seulement tenir compte d'un terme de diffusion supplémentaire sur les parois des domaines.

*b.* La variation relative de la vitesse de propagation $u$ au point de transition est très faible et nous pouvons ici la négliger complètement.

*c.* Si les directions perpendiculaires O$x$ et O$y$ sont équivalentes (symétrie cubique par exemple), on a

$$\begin{aligned}\left\langle \mathrm{S}_z^2(\vec{\mathrm{R}},t)\,\mathrm{S}_x^2(0,0)\right\rangle-\langle \mathrm{S}_z^2\rangle\langle \mathrm{S}_x^2\rangle&=\left\langle \mathrm{S}_z^2(\vec{\mathrm{R}},t)\,\mathrm{S}_y^2(0,0)\right\rangle-\langle \mathrm{S}_z^2\rangle\langle \mathrm{S}_y^2\rangle\\&=-\frac{1}{2}\left[\left\langle \mathrm{S}_z^2(\vec{\mathrm{R}},t)\,\mathrm{S}_z^2(0,0)\right\rangle-\langle \mathrm{S}_z^2\rangle^2\right].\end{aligned}$$

On pourrait ainsi traiter un hamiltonien complet d'interaction spin-phonon.

2. *Calcul des corrélations :*

*a.* Si l'on pose

$$\mathrm{S}_z(\vec{\mathrm{R}})-\langle \mathrm{S}_z\rangle=\sum_{\vec{q}}\mathrm{S}_{\vec{q}}\,e^{i\vec{q}.\vec{\mathrm{R}}};\qquad \mathrm{S}_z^2(\vec{\mathrm{R}})-\langle \mathrm{S}_z^2\rangle=\sum_{\vec{q}}\mathrm{T}_{\vec{q}}\,e^{i\vec{q}.\vec{\mathrm{R}}} \tag{3}$$

il est facile de montrer que

$$\left\{\begin{aligned}&\sum_{\vec{\mathrm{R}}}e^{i\vec{q}.\vec{\mathrm{R}}}\left[\left\langle \mathrm{S}_z(\vec{\mathrm{R}})\mathrm{S}_z(0)\right\rangle-\langle \mathrm{S}_z\rangle^2\right]=\langle|\mathrm{S}_{\vec{q}}|^2\rangle\,\mathrm{NV},\\&\sum_{\vec{\mathrm{R}}}e^{i\vec{q}.\vec{\mathrm{R}}}\left[\left\langle \mathrm{S}_z^2(\vec{\mathrm{R}})\mathrm{S}_z^2(0)\right\rangle-\langle \mathrm{S}_z^2\rangle^2\right]=\langle|\mathrm{T}_{\vec{q}}|^2\rangle\,\mathrm{NV}.\end{aligned}\right. \tag{4}$$

avec V, volume du cristal, et que

$$\mathrm{T}_{\vec{q}}=\sum_{\vec{q}'}\mathrm{S}_{\vec{q}'}\,\mathrm{S}_{\vec{q}-\vec{q}'}-[\langle \mathrm{S}_z^2\rangle-\langle \mathrm{S}_z\rangle^2]\,\delta(\vec{q})+2\langle \mathrm{S}_z\rangle\mathrm{S}_{\vec{q}}. \tag{5}$$

Si les différentes composantes $\mathrm{S}_{\vec{q}}$ sont indépendantes, on a

$$\langle|\mathrm{T}_{\vec{q}}|^2\rangle=2\sum_{\vec{q}'}\langle|\mathrm{S}_{\vec{q}'}|^2\rangle\langle|\mathrm{S}_{\vec{q}-\vec{q}'}|^2\rangle+4\langle \mathrm{S}_z\rangle^2\langle|\mathrm{S}_{\vec{q}}|^2\rangle \tag{6}$$

et en vertu de (4), une transformation de Fourier permet de revenir aux corrélations réelles :

$$(7)\quad \langle S_z^2(\vec{R}) S_z^2(0)\rangle - \langle S_z^2\rangle^2 = 2\left[\langle S_z(\vec{R}) S_z(0)\rangle - \langle S_z\rangle^2\right]^2 + 4\langle S_z\rangle^2\left[\langle S_z(\vec{R}) S_z(0)\rangle - \langle S_z\rangle^2\right].$$

Le calcul des corrélations de type « phonons » se ramène ainsi à celui des corrélations simples de type « neutrons ».

*b*. La relation obtenue est valable dans tout le domaine de température. Elle suppose seulement que les différentes composantes $S_{\vec{q}}$ sont indépendantes. Cette condition est réalisée en particulier, au voisinage du point de transition, si l'on peut valablement décrire le système des spins par un potentiel thermodynamique du type de Landau ([3]) :

$$(8)\quad \psi = \int d_3\vec{r}\left[\frac{a}{2}s^2(\vec{r}) + \frac{P}{4}s^4(\vec{r}) + \frac{b}{2}(\nabla s(\vec{r}))^2\right].$$

Ici $s(\vec{r}) = S_z(\vec{R})/v$ est la densité d'aimantation, $v$ étant le volume occupé par chaque ion magnétique. Ce traitement thermodynamique suppose que $s$ puisse être considérée comme variable macroscopique, donc que $S \gg 1$. Au voisinage inférieur de $T_c$, la condition d'équilibre du système donne

$$(9)\quad \langle s\rangle^2 = -\frac{a}{P}.$$

Des expériences récentes ([3]) semblent indiquer une loi : $a \sim (T - T_c)^{4/3}$; mais dans un modèle de champ moléculaire et pour un réseau cubique simple, on a

$$(10)\quad a = \frac{3v}{S(S+1)}K(T - T_c);\qquad P = \frac{9v^3 KT_c}{10[S(S+1)]^3};\qquad b = \frac{v^{\frac{5}{3}} KT_c}{2S(S+1)}.$$

*c*. Le calcul des corrélations du type « neutrons » à partir du potentiel de Landau est classique ([3]). On trouve

$$(11)\quad \langle S_z(\vec{R}) S_z(0)\rangle - \langle S_z\rangle^2 = v^2\frac{KT}{4\pi b}\frac{e^{-\alpha R}}{R},$$

avec $\alpha = \sqrt{-2a/b}$ pour $T < T_c$ et $\alpha = \sqrt{a/b}$ pour $T > T_c$. Par suite, en vertu de (7) :

$$(12)\quad \langle S_z^2(\vec{R}) S_z^2(0)\rangle - \langle S_z^2\rangle^2 = 2v^2\frac{KT}{4\pi b}\left[v^2\frac{KT}{4\pi b}\frac{e^{-2\alpha R}}{R^2} + 2\langle S_z\rangle^2\frac{e^{-\alpha R}}{R}\right].$$

D'où enfin, par une nouvelle transformation de Fourier :

$$(13)\quad \langle |T_{\vec{q}}|^2\rangle = \frac{4\pi}{V}\left[2v^2\frac{KT}{4\pi b}\right]\left[v^2\frac{KT}{4\pi b}\frac{1}{q}\mathrm{tg}^{-1}\frac{q}{2\alpha} + 2\langle S_z\rangle^2\frac{1}{\alpha^2 + q^2}\right],$$

$\langle |T_{\vec{q}}|^2\rangle$ représentant essentiellement $d\sigma/d\Omega$ [éq. (2)], on peut vérifier

sur (13) l'importance, dans la région critique, des fluctuations de faible vecteur d'onde $\vec{q}$. Les limites de validité de ce calcul sont évidemment celles du développement (8), donc particulièrement restrictives dans la phase ordonnée.

*d.* On peut essayer de justifier le résultat (7) au moyen d'un raisonnement phénoménologique élémentaire. Plaçons-nous par exemple dans la région paramagnétique et imposons une orientation fixe Oz à un spin, $\vec{S}(o)$. L'aimantation moyenne s'orientera alentour selon une configuration « en toile de tente » ([4]). Si le champ moléculaire de cette distribution est mesuré par un paramètre $\lambda(\vec{R})$ au site $\vec{R}$, on a

| S | $\frac{1}{2}$ | 1 | 2 | 3 | $\to\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $S^{-1}\langle S_z(\vec{R})S_z(o)\rangle$ | $\frac{\lambda}{4}$ | $\frac{2}{3}\lambda$ | $2\lambda$ | $4\lambda$ | $\lambda\frac{S^2}{3}$ |
| $S^{-2}\left[\langle S_z^2(\vec{R})S_z^2(o)\rangle - \langle S_z^2(\infty)\rangle\langle S_z^2(o)\rangle\right]$ | 0 | $\frac{\lambda^2}{9}$ | $\frac{14}{10}\lambda^2$ | $10\lambda^2$ | $\frac{\lambda^2 S^4}{10}$ |

Ainsi, dans la limite des S grands, où $\langle S_z\rangle$ peut être considérée comme une variable macroscopique, on a

$$\langle S_z^2(\vec{R})S_z^2(o)\rangle - \langle S_z^2\rangle^2 \simeq \left[\langle S_z(\vec{R})S_z(o)\rangle\right]^2,$$

en accord à un facteur 2 près avec (7). Dans les autres cas (le cas banal $S = 1/2$ étant bien sûr excepté), cette correspondance se maintient à un facteur multiplicatif près de l'ordre de 1.

Dans la seconde partie de ce travail, on exprime, à l'aide des résultats obtenus ici, le coefficient d'absorption d'ultrasons et la contribution d'origine magnétique à la résistivité thermique au voisinage du point de transition.

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) Le problème général de l'absorption du son au voisinage (inférieur) d'une transition de phase de seconde espèce, a été étudié par Landau et Khalatnikov à partir de la relaxation du paramètre macroscopique d'ordre (*Dokl. An. S. S. S. R.*, 56, 1954, p. 469.

([2]) L. Van Hove, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1374.

([3]) P. G. de Gennes, *Theory of Neutron Scattering by Magnetic Crystals* in *Magnetism*, vol. III, p. 115. Acad. Press, 1963; J. Villain, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 622.

([4]) P. G. de Gennes, *Thèse*, rapport C. E. A. n° 925, 1959.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques des alliages* $Fe_{2-x}Ge$ *et* $FeGe_2$. Note (*) de M<sup>lle</sup> **Graziella Airoldi** et M. **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

Les alliages $Fe_{2-x}Ge$ avec $x$ compris entre 0,22 et 0,75 sont à structure lacunaire et présentent un comportement ferromagnétique. $FeGe_2$ est antiferromagnétique.

Les alliages de composition $Fe_{2-x}Ge$ ont été préparés par réaction de diffusion à l'état solide; les poudres de fer et de germanium étaient mélangées dans une ampoule scellée sous vide, chauffées à 880°C pendant plusieurs heures; à la fin de la réaction, l'alliage formé était trempé pour éviter la ségrégation du fer ([1]). L'analyse aux rayons X d'échantillons préparés à partir d'un mélange de poudres correspondant à la composition $Fe_2Ge$ a toujours révélé la présence de fer précipité à côté d'un alliage à structure bien définie; par contre, les alliages $Fe_{2-x}Ge$ avec $x = 0,35$, 0,42 et 0,5 ne présentent plus de traces de fer et possèdent la même structure cristalline, du type hexagonal, $B\,8_2$ [([2]), ([3])], avec $a = 4,031$ Å, $c = 5,023$ Å et $c/a = 1,246$. Cette structure sans lacune correspondrait à la composition $Fe_2Ge$; les atomes de fer occuperaient les sites cristallographiques $2a$ et $2d$, les atomes de germanium les sites $2c$; le défaut de $x$ atomes de fer dans $Fe_{2-x}Ge$ entraîne la présence de $x$ lacunes sur les sites $2d$ ([2]). Cette structure avec lacunes se forme dans un large domaine de concentration compris entre $x = 0,22$ et 0,75 ([4]).

Ces alliages présentent un comportement ferromagnétique. Les aimantations $\sigma$ ont été mesurées depuis 2°K dans des champs H variant jusqu'à 25 000 Oe; à chaque température T, on a déterminé l'aimantation spontanée $\sigma_s$ par extrapolation des courbes ($\sigma$, 1/H) ou ($\sigma$, $1/H^2$). De la variation thermique de l'aimantation spontanée (*fig.* 1), on déduit la valeur de l'aimantation à saturation absolue $\sigma_0$ (tableau I), exprimée en magnétons de Bohr ($\mu_B$) et relative à $(2 - x)$ atomes de fer ainsi que la température de Curie ferromagnétique $\theta_f$. Les valeurs de $\sigma_0$ sont en accord avec celles mesurées par K. Yasukochi et coll. ([5]) sur $Fe_{1,67}Ge$, mais supérieures d'environ 15 % à celles indiquées par P. Lecocq ([4]). L'allure des courbes ($\sigma_s$, T) confirme l'absence de fer libre.

TABLEAU I.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $x$ | 0,35 | 0,42 | 0,5 |
| $\sigma_0$ ($\mu_B$) | 2,50 | 2,54 | 2,23 |
| $\theta_f$ (°K) | 470 | 470 | 444 |
| C | 2,57 | 2,36 | 2,18 |
| $\theta_p$ (°K) | 505 | 513 | 482 |

Les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique ($1/\chi$, T) (*fig.* 1) sont des droites, à partir desquelles on définit la

constante de Curie C relative à (2 — $x$) atomes de fer (tableau I) et la température de Curie paramagnétique $\theta_p$.

Les valeurs expérimentales de C sont supérieures à celles qu'on calcule à partir de la constante de Curie du fer pur. De la variation de C avec $x$, dans l'hypothèse d'un moment de spin et à la précision des expériences, on déduit que dans l'état paramagnétique, l'ordre de grandeur du moment d'un atome de fer sur les sites $2d$ est de 3,5 $\mu_B$ alors que celui d'un atome de fer sur les sites $2a$ est de $2\mu_B$. Les valeurs expérimentales de $\sigma_0$ sont inférieures à celles qu'on calcule à partir de l'aimantation à saturation

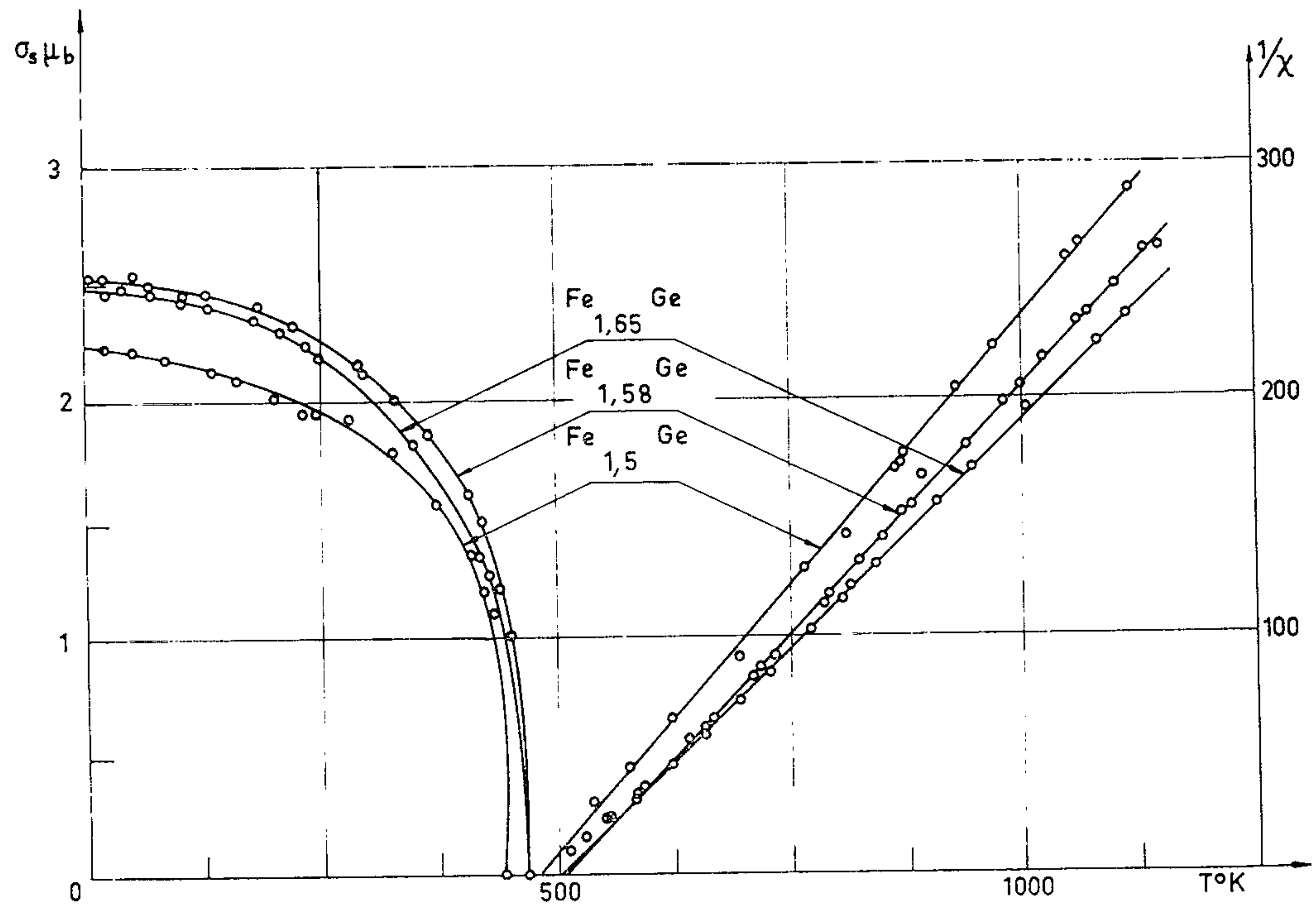



Fig. 1.

absolue du fer pur en supposant tous les moments parallèles. De la variation de $\sigma_0$ avec $x$, il n'est pas possible d'estimer le moment de chacun des deux types d'atomes de fer; il se peut qu'un ordre antiferromagnétique s'établisse sur les sites $2d$. Le modèle proposé par K. Yasukochi et coll. [5] sur des considérations d'interactions indirectes par l'intermédiaire de l'atome de germanium et celui de P. Lecocq [4] basé sur la résonance par permutation des liaisons Ge-Fe ne rendent pas compte de l'ensemble de ces résultats. Les études de diffraction neutronique sur ces alliages seront d'un grand intérêt.

L'alliage $FeGe_2$ a été préparé par fusion à 890°C suivi d'un recuit de plusieurs heures à 800°C afin d'éliminer un eutectique métastable ($Fe_2Ge$ + Ge) qui aurait pu se former vers 830°C. La structure cristalline est tétragonale [6] du type $C_{16}$, avec $a = 5{,}899$ Å, $c = 4{,}941$ Å et $c/a = 1{,}193$;

les atomes de fer occupent des sites cristallographiques équivalents. A toute température, même vers 2°K, dans des champs jusqu'à 20 000 Oe, l'aimantation est proportionnelle au champ et ne présente pas de faible ferromagnétisme. On peut donc penser qu'un ordre antiferromagnétique s'établit à basse température entre deux sous-réseaux d'atomes de fer qui peuvent être définis dans cette structure; cependant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité ($1/\chi$, T) (*fig.* 2) ne fait pas apparaître nettement le point de Néel; à haute température, cette variation suit une loi de Curie-Weiss, avec une température de Curie paramagnétique qui est

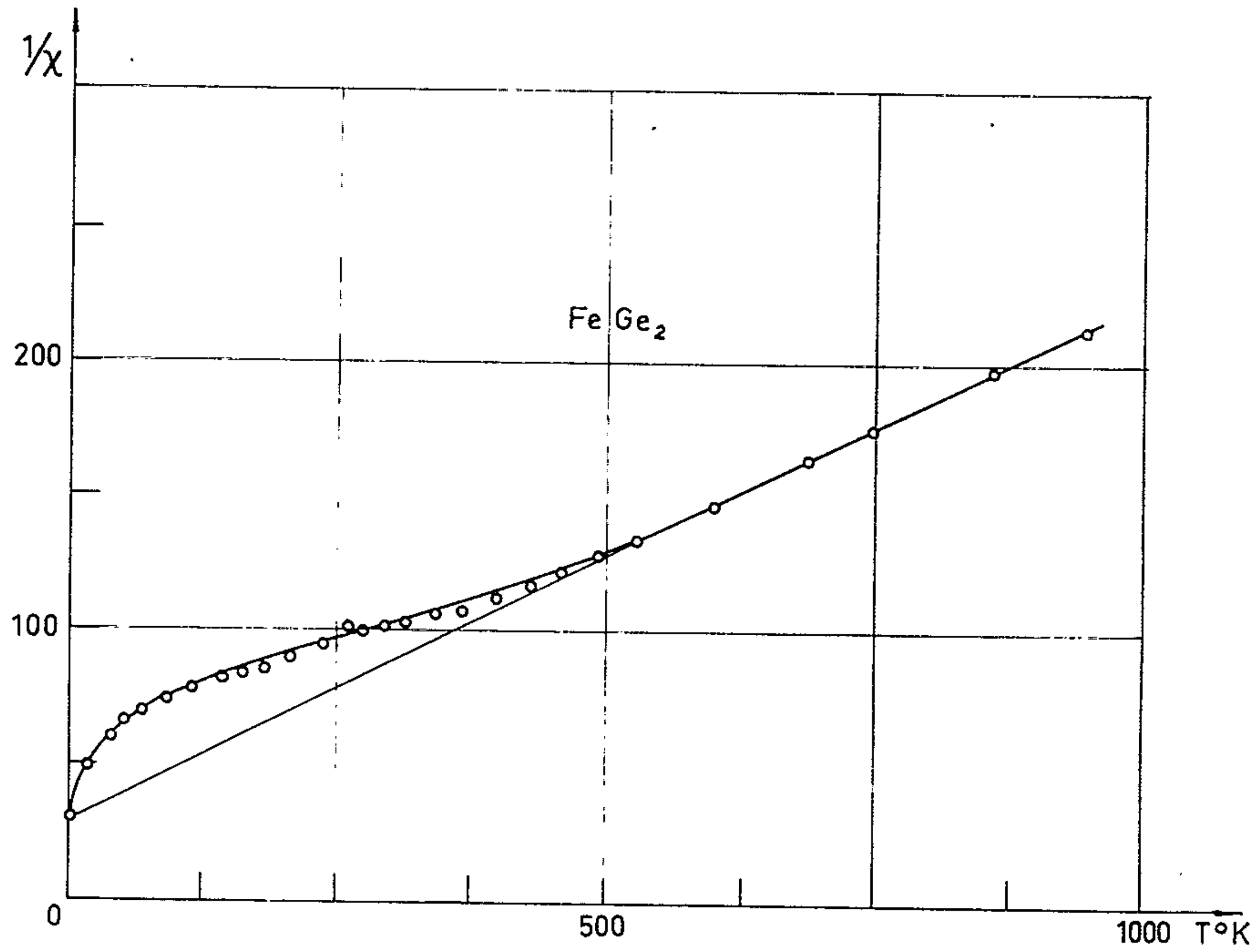



Fig. 2.

négative et égale à — 173°, et une constante de Curie de 1,05 pour 1 atome de fer, correspondant à un moment atomique de spin de $2\mu_B$. A basse température, le comportement antiferromagnétique peut être influencé par les effets de l'énergie magnétocristalline et du champ cristallin. Les expériences de diffraction neutronique sont en cours.

(*) Séance du 13 avril 1964.


(1) K. Ruttewitt et G. Masing, *Z. Metall.*, 32, 1940, p. 52.
(2) F. Laves et H. J. Wallbaum, *Z. Angew. Min.*, 4, 1941-1942, p. 1.
(3) L. Castelliz, *Monatsch. Chem.*, 84, 1953, p. 765.
(4) P. Lecocq, *Thèse*, Université de Paris, 1963.
(5) K. Yasukochi, K. Kanematsu et T. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 429.
(6) H. J. Wallbaum, *Z. Metall.*, 35, 1943, p. 218.


(*Centro Informazioni Studi Esperienze*, B. P. n° 3986, *Milan* et *Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, B. P. n° 319, *Grenoble*.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Équations d'évolution de la fonction de distribution à une particule d'un plasma stable ou faiblement instable.* Note (*) de MM. **Guy Laval** et **René Pellat**, présentée par M. Francis Perrin.

On résoud les équations sur la fonction $f_1$ de distribution à une particule et la fonction de corrélation $g$ à deux particules, obtenues à partir de la hiérarchie B.B.G.K.Y. On se place dans le cas d'un plasma homogène d'électrons neutralisés en l'absence de champ magnétique.

Les équations sur $f_1$ et $g$ s'écrivent

$$(1)\qquad \frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{1}{m}\int \frac{\partial}{\partial \bar r} V(\bar r - \bar r') \frac{\partial}{\partial \bar v} g(\bar r - \bar r', \bar v, \bar v', t)\, d^3\bar r'\, d^3\bar v';$$

$$(2)\qquad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \bar v \frac{\partial}{\partial \bar r} + \bar v' \frac{\partial}{\partial \bar r'}\right) g(\bar r - \bar r', \bar v, \bar v', t)$$
$$= \frac{1}{m}\left(\frac{\partial}{\partial \bar v} - \frac{\partial}{\partial \bar v'}\right) f_1(\bar v) f_1(\bar v') \frac{\partial}{\partial \bar r} V(\bar r - \bar r')$$
$$+ \frac{1}{m}\frac{\partial f_1}{\partial \bar v}\int \frac{\partial V}{\partial \bar r} g\, d^3\bar r''\, d^3\bar v'' + \frac{1}{m}\frac{\partial f_1}{\partial \bar v'}\int \frac{\partial V}{\partial \bar r'} g\, d^3\bar r''\, d^3\bar v''.$$

On cherche une solution approchée de ces équations lorsque la variation temporelle de $f_1$ peut être négligée devant celle de $g$ dans l'équation (2).

En utilisant la fonction de distribution fine $\nu$ introduite par Massignon on peut montrer que la résolution de l'équation (2) est équivalente à la résolution de l'équation de Vlassov

$$(3)\qquad \left(\frac{\partial}{\partial t} + L\right)\delta\nu = 0, \qquad \text{où}\quad \delta\nu = \nu - \langle \nu \rangle = \nu - f_1$$

et

$$L\,\delta\nu \equiv \bar v \frac{\partial}{\partial \bar r}\delta\nu - \frac{e}{m}\delta\bar E \frac{\partial f_1}{\partial \bar v}; \qquad \bar\nabla . \delta\bar E = -\frac{e}{\varepsilon_0}\int \delta\nu\, d^3\bar v;$$

$g$ se calcule à partir de $\delta\nu$ par la formule

$$g = \langle \delta\nu(\bar r, \bar v, t)\, \delta\nu(\bar r', \bar v', t)\rangle - f_1\, \delta(\bar r - \bar r')\, \delta(\bar v - \bar v').$$

On résoud l'équation (3) en effectuant une transformation de Laplace-Fourier sur le temps et l'espace, ce qui permet d'écrire

$$(4)\qquad \langle \delta\nu\, \delta\nu' \rangle = -\frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{e^{p+p'.t - i(\bar k.\bar r - \bar k'.\bar r')} \langle \delta\nu\, \delta\nu' \rangle_{t=0}\, dp\, dp'\, d^3k\, d^3k'}{[p + L(k, \bar v)][p' + L(k', \bar v)]},$$

avec, comme définition de l'opérateur $1/[p + L(k, \bar v)]$,

$$\frac{1}{p + L(k, \bar v)} = \frac{1}{p + i\bar k.\bar v}\left[1 + \frac{ie^2}{m\varepsilon_0 k^2 \varepsilon(k, p)} \bar k \frac{\partial f_1}{\partial \bar v}\int \frac{d^3x}{p + i\bar k.\bar x}\right],$$

où

$$\varepsilon(\bar{k}, p) = 1 - \frac{ie^2}{mk^2\varepsilon_0}\int_c \frac{\bar{k}\frac{\partial f_1}{\partial \bar{v}}}{p + i\bar{k}.\bar{v}} d^3\bar{v},$$

$c$ étant le contour de Landau.

Les valeurs $p_0$ et $p'_0$ de $p$ et $p'$ qui annulent respectivement $\varepsilon(\bar{k}, p)$ et $\varepsilon(-\bar{k}, p)$ apparaissent parmi les pôles du second membre de l'équation (4). On posera

$$p_0(k) = \quad i\omega_0 + \gamma,$$
$$p'_0(k) = -i\omega_0 + \gamma.$$

Dans le cas où la fonction de distribution $f_1$ est stable ($\gamma < 0$), on ne retient que les valeurs de $p_0$ et $p'_0$ telles que $\gamma\omega_p^{-1} \ll 1$, où $\omega p$ est la fréquence plasma. Cette approximation limite la validité des solutions à des temps supérieurs à $\omega_p^{-1}$. Dans le cas où la fonction de distribution $f_1$ est instable ($\gamma > 0$), on suppose que la condition $\gamma\omega_p^{-1} \ll 1$ reste vérifiée. Le calcul est effectué en ne retenant que le pôle le moins amorti ou le plus instable. Dans le cas où la fonction $f_1(\bar{v})$ est paire en $\bar{v}$, on indiquera la modification à apporter aux résultats. Dans le calcul du second membre de (4) on effectue les intégrations sur la variable $x$ sur une parallèle à l'axe réel telle que $|\mathrm{Im}\,x| < |\gamma k^{-1}|$.

Parmi les termes obtenus, certains sont du type $h(\bar{v}, k)\, e^{(p_0 + i\bar{k}.\bar{v})t}$. On n'en retiendra que le comportement asymptotique en utilisant une méthode proposée par Balescu [2], ce qui nous amène à définir la fonctionnelle $\delta^*(x - z_0)$, où $z_0$ est un nombre complexe par la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{U}(x)\,\delta^*(x - z_0)\,dx = \mathrm{U}(z_0).$$

On utilisera également les notations

$$v_{\parallel} = \frac{\bar{k}.\bar{v}}{k^2},$$

$$\Phi(v_{\parallel}) = \int f(v')\,\delta\left(\bar{v}' - \frac{\bar{k}.\bar{v}}{k}\right) d^3v'.$$

*Équations cinétiques.* — Après substitution de la solution de l'équation (2) dans (1), on obtient une équation d'évolution de $f_1$ sous la forme

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \bar{v}}\bar{\mathrm{A}} f_1 + \frac{\partial}{\partial \bar{v}}\bar{\bar{\mathrm{D}}}\frac{\partial f_1}{\partial \bar{v}}. \tag{5}$$

On doit distinguer pour la définition des coefficients $\bar{\mathrm{A}}$ et $\bar{\bar{\mathrm{D}}}$ trois domaines d'intégration en $\bar{k}$ :

$\Omega_1$, où $|\gamma\omega_p^{-1}| \geq 1$, $\gamma < 0$;
$\Omega_2$, où $|\gamma\omega_p^{-1}| < 1$, $\gamma < 0$;
$\Omega_3$, où $|\gamma\omega_p^{-1}| \ll 1$, $\gamma > 0$.

On posera alors

$$\overline{\mathrm{A}} = \overline{\mathrm{A}}_1 + \overline{\mathrm{A}}_2 + \overline{\mathrm{A}}_3,$$

$$\overline{\overline{\mathrm{D}}} = \overline{\overline{\mathrm{D}}}_1 + \overline{\overline{\mathrm{D}}}_2 + \overline{\overline{\mathrm{D}}}_3;$$

$$\overline{\mathrm{A}}_1 = \frac{e^2}{(2\pi)^3 m \varepsilon_0} \int_{\Omega_1} d^3 k \frac{\bar{k}}{k^2} \operatorname{Im} \frac{\varepsilon(\bar{k}, -i\bar{k}.\bar{v})}{|\varepsilon|^2},$$

$$\overline{\mathrm{A}}_2 = \frac{e^2}{(2\pi)^3 m \varepsilon_0} \int_{\Omega_2} d^3 k \frac{\bar{k}}{k^2} \operatorname{Im} \frac{\varepsilon(\bar{k}, -i\bar{k}.\bar{v})}{|\varepsilon|^2}.$$

$$\overline{\mathrm{A}}_3 = \frac{e^2}{(2\pi)^3 m \varepsilon_0} \int_{\Omega_3} d^3 k \frac{\bar{k}}{k^2} \left[ \operatorname{Im} \frac{\varepsilon(\bar{k}, -i\bar{k}.\bar{v})}{|\varepsilon|^2} + \frac{\pi}{k} \operatorname{Im} \frac{\delta^*\left(v_{\|} - \frac{p'_0}{ik}\right)}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial p'}\left(-k, p'_0\right)} \right],$$

$$\overline{\overline{\mathrm{D}}}_1 = \frac{e^4}{(2\pi)^3 m^2 \varepsilon_0^2} \int_{\Omega_1} d^3 k \frac{\overline{\overline{k.k}}}{k^4} \frac{\frac{\pi}{k} \Phi(v_{\|})}{|\varepsilon(\bar{k}, -i\bar{k}.\bar{v})|^2},$$

$$\overline{\overline{\mathrm{D}}}_2 = \frac{e^4}{(2\pi)^3 m^2 \varepsilon_0^2} \int_{\Omega_2} d^3 k \frac{\overline{\overline{k.k}}}{k^4} \frac{\frac{\pi}{k} \Phi(v_{\|})}{|\varepsilon(\bar{k}, -i\bar{k}.\bar{v})|^2}$$
$$+ \frac{e^4}{(2\pi)^3 m^2 \varepsilon_0^2} \int_{\Omega_2} d^3 k \frac{\overline{\overline{k.k}}}{k^4} \frac{e^{2\gamma t}}{\left|\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_0}\right|^2} \operatorname{Re}\left( \frac{1}{p_0 + i\bar{k}.\bar{v}} + \frac{2\pi}{k} \delta^*\left(v_{\|} - \frac{p'_0}{ik}\right)\right)$$
$$\times \left[ \frac{1}{\gamma} \operatorname{Re} \int_c \frac{\Phi(x)\, dx}{p_0 + ikx} + \int_c \int_c \frac{g(t=0)\, d^3 v'\, d^3 v''}{(p_0 + i\bar{k}.\bar{v}')(p'_0 - i\bar{k}.\bar{v}'')} \right],$$

$$\overline{\overline{\mathrm{D}}}_3 = \frac{e^4}{(2\pi)^3 m^2 \varepsilon_0^2} \int_{\Omega_3} d^3 k \frac{\overline{\overline{k.k}}}{k_4} \left[ \frac{\pi}{k} \frac{\varphi(v_{\|})}{|\varepsilon|^2} + \frac{4\pi^2}{k^2} \Phi(v_{\|}) \operatorname{Re} \frac{\delta^*\left(v_{\|} - \frac{p'_0}{ik}\right)}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial p'_0}(-k, p'_0)\, \varepsilon(k, -i\bar{k}.\bar{v}'')} \right]$$
$$+ \frac{e^4}{(2\pi)^3 m^2 \varepsilon_0^2} \int_{\Omega_3} d^3 k \frac{\overline{\overline{k.k}}}{k^4} \frac{e^{2\gamma t}}{\left|\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_0}\right|^2} \operatorname{Re} \frac{1}{p_0 + i\bar{k}.\bar{v}}$$
$$\times \left[ \frac{1}{\gamma} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(x)\, dx}{p_0 + ikx} + \iint \frac{g(t=0)\, d^3 v'\, d^3 v''}{(p_0 + i\bar{k}.\bar{v}')(p'_0 - i\bar{k}.\bar{v}'')} \right].$$

Si l'on pose $g(t=0) = 0$ dans ces expressions, l'équation (5) est identique à celle qui a été dérivée récemment par Balescu (²) par une autre méthode. Toutefois, il est important de tenir compte d'une fonction de corrélation initiale non nulle surtout lorsque le niveau de bruit initial est très supérieur au niveau du bruit thermique.

*Formulation simplifiée de l'équation* (5). — Si l'on s'intéresse seulement à l'évolution de la fonction de distribution des particules dont les vitesses sont de l'ordre de $\omega(k)\, k^{-1}$, l'équation cinétique se simplifie et prend une forme unique

$$(6) \quad \frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \bar{v}} \overline{\mathrm{A}}_1 f_1 + \frac{\partial}{\partial \bar{v}} \overline{\overline{\mathrm{D}}} \frac{\partial}{\partial \bar{v}} f_1 + \frac{e^2 \omega_p}{16 \pi^2 \varepsilon_0 m} \frac{\partial}{\partial \bar{v}} \int_{\Omega_2 + \Omega_3} d^3 k \frac{\bar{k}}{k^2} f_1(v)\, \delta\left(v_{\|} + \frac{\omega(k)}{k}\right)$$
$$+ \frac{e^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m^2} \frac{\partial}{\partial \bar{v}} \int_{\Omega_2 + \Omega_3} d^3 k \frac{\overline{\overline{k.k}}}{k^3} \left[ \varepsilon_k\, \delta\left(v_{\|} + \frac{\omega(k)}{k}\right)\right] \frac{\partial f}{\partial \bar{v}},$$

où $\varepsilon_k$ satisfait à l'équation

$$\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial t} = 2\gamma_k \varepsilon_k + \frac{\pi e^2 \omega_p^2}{4 \varepsilon_0 k^3} \int f(\bar{v})\, \delta\left(v_{\parallel} + \frac{\omega(k)}{k}\right) d^3 v, \tag{7}$$

avec

$$\varepsilon_k (t = 0) = \frac{e^2 \omega_p^2}{8 k^2 \varepsilon_0}\left[\frac{m \varepsilon_0}{e^2} + \int_c \int_{c'} \frac{g(t=0)\, d^3 v'\, d^3 v''}{(p_0 + i\bar{k}.\bar{v}')(p'_0 - i\bar{k}.\bar{v}'')}\right]. \tag{8}$$

Si l'on néglige $A_1$ et $D_1$ dans ces équations on retrouve les équations obtenues par Pines et Schrieffer [3] par une méthode analogue à celles qu'on utilise en théorie quantique des solides. Si, dans les équations (6) et (7), on ne retient que les termes contenant $\varepsilon_k$ et si, dans (8), on ne retient que le terme dépendant de $g\ (t = 0)$, on retrouve les équations de la théorie quasi-linéaire [[4], [5]].

Dans le cas d'une fonction de distribution $f_1$ paire, $\varepsilon\ (k, p)$ a deux zéros pour deux valeurs imaginaires conjuguées de $p$ et pour la même valeur de $k$. On montre que, pour en tenir compte, il suffit de multiplier l'expression (8) de $\varepsilon_k\ (t = 0)$ par un facteur 2 ainsi que le terme indépendant de $\varepsilon_k$ dans (7). On vérifie alors que si $f_1$ est une fonction de distribution maxwellienne et $g\ (t = 0)$ est la fonction de corrélation de l'équilibre thermodynamique, on a simultanément $\partial f_1/\partial t = 0$ et $\partial \varepsilon_k/\partial t = 0$, $\varepsilon_k$ prenant la valeur KT/2.

(*) Séance du 6 avril 1964.


[1] SIMONE et CHARLES LAFLEUR, Rapport EUR-CEA-FC-248.
[2] R. BALESCU, *J. Math. Physics*, 4, n° 8, 1963, p. 1009-1020.
[3] D. PINES et J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.*, 125, n° 3, 1962, p. 804-812.
[4] W. E. DRUMMOND et D. PINES, Conférence de Salzbourg, septembre 1961, CN. 10/1034.
[5] A. A. VEDENOV, *J. Nuclear Energ.*, Part C, 5, n° 3, 1963, p. 169-187.

EFFET RAMAN. — *Étude quantique de la stimulation des raies Stokes et anti-Stokes en diffusion Raman.* Note (*) de M^me **Geneviève Rivoire**, présentée par M. Jean Lecomte.

Townes a démontré (1) par des raisonnements classiques un certain nombre de résultats concernant la possibilité de stimulation de différentes raies en effet Raman. Nous nous proposons de retrouver par des raisonnements quantiques les résultats relatifs à la stimulation des raies Stokes diffusées seules et à celle des raies anti-Stokes.

*Rappel de l'expression donnant la probabilité de diffusion Raman.* — Soit $\rho_j(\nu, \omega)\, d\nu\, d\omega$ l'énergie du rayonnement excitateur de fréquence $\nu$, de polarisation $(j)$, de vecteur d'onde $\vec{k}$, dans un angle solide $d\omega$ et dans un intervalle de fréquence $d\nu$.

Soit, de la même façon, $\rho_{j'}(\nu', \omega')\, d\nu'\, d\omega'$ l'énergie du rayonnement diffusé.

Soient 1 et 2 les états vibratoires de la molécule qui interviennent dans la diffusion ($|\nu - \nu'| = \nu_{12}$); les populations de ces états à l'équilibre thermodynamique sont

$$N_1 \text{ et } N_2 \quad \left(\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{h\nu_{12}}{kT}}\right).$$

La probabilité pour qu'une molécule, repérée par un vecteur de position $\vec{X}$, passe de l'état 1 à l'état 2 en diffusant un photon $h\nu'$ [(2), (3)] est $dw_{12}/dt = pp^\star$, avec

$$|p|^2 = \rho_j(\nu, \omega)\left[\frac{h\nu'^3}{c^3} + \rho_{j'}(\nu', \omega')\right]\Phi_{12}(\nu, \nu', \omega, \omega')\, d\nu\, d\nu'\, d\omega\, d\omega',$$

$$p = |p|\, e^{i[(\vec{k}-\vec{k}')\vec{X}+\varphi]},$$

où $\Phi_{12}$ est une expression donnée par Placzek (3).

Dans les paragraphes 1, 2 et 3 nous supposerons que seules sont possibles les transitions à deux quanta qui font passer la molécule de l'état 1 à l'état 2 ou *vice versa*, et que seuls les rayonnements de fréquence $\nu$, $\nu' = \nu - \nu_{12}$ (Stokes) et $\nu' = \nu + \nu_{12}$ (anti-Stokes) sont présents.

Quatre sortes de transitions $a$, $b$, $c$, $d$ peuvent donc avoir lieu. (*Fig. a. b. c. d.*)

1. *Rayonnement Stokes seul.* — Supposons que $a$ et $b$ soient les seules transitions possibles. Dans une assemblée de molécules, le nombre $N_S$ de molécules qui passent par unité de temps de l'état 1 à l'état 2, en diffusant $N_S$ photons $h\nu'$ est donc

$$N_S = N_1 P_a - N_2 P_b,$$

$$N_S \simeq N_1 \frac{h\nu'^3}{c^3}\rho_j(\nu, \omega) + \rho_{j'}(\nu', \omega')\left[N_1\rho_j(\nu, \omega) - N_2\frac{h\nu^3}{c^3} - N_2\rho_j(\nu, \omega)\right],$$

$$N_S \simeq N_1 \frac{h\nu'^3}{c^3}\rho_j(\nu, \omega) + \rho_{j'}(\nu', \omega')\, N_1 F.$$

Le signe de la fonction

$$F = \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right)\rho_j(\nu, \omega) - \frac{N_2}{N_1}\frac{h\nu^3}{c^3}$$

dépend des valeurs de $N_2/N_1$ par rapport à 1 et de $h\nu^3/c^3$ par rapport à $\rho_j(\nu, \omega)$.

Trois applications numériques nous permettront d'étudier ce signe.

— Raie Stokes très proche de la raie excitatrice ($\Delta\sigma \# 400\ \text{cm}^{-1}$; source excitatrice classique : puissance du rayonnement excitateur, $\mathfrak{T} \# 1\ \text{W/cm}^2$ dans la cuve; largeur de raie moyenne, $\Delta\sigma \# 1\ \text{cm}^{-1}$)

$$\frac{N_2}{N_1} \# 0,15,$$

$$\frac{h\nu^3}{c^3} \# 2.10^{-15},$$

$$\rho = \frac{\mathfrak{T}}{c\,\Delta\nu} \# 10^{-21}\ \text{W/cm}^3, \qquad \text{et} \qquad F < 0,$$

— Avec la même source excitatrice que ci-dessus, on ne pourrait pas stimuler de raie Stokes située à moins de 3 000 cm$^{-1}$ de la raie excitatrice.

— Raie Stokes quelconque; excitation par une source du type laser $\mathfrak{T} \# 10^6\ \text{W/cm}^2$, $\Delta\sigma \# 10^{-3}\ \text{cm}^{-1}$, dans ce cas,

$$\rho > \frac{h\nu^3}{c^3} \qquad \text{et} \qquad F > 0,$$

F est donc positif dès que $N_2/N_1$ est suffisamment petit, ou dès que $\rho_j(\nu, \omega)$ est suffisamment grand : dans ces conditions, $N_S$ est une fonction croissante de $\rho_{j'}(\nu', \omega')$ et la raie Stokes considérée seule peut s'amplifier au fur et à mesure qu'elle se propage.

2. *Rayonnement anti-Stokes seul.* — Supposons que seules les transitions *c* et *d* soient possibles; soit $N_{AS}$ le nombre de molécules qui passent par unité de temps de l'état 2 à l'état 1, en diffusant $N_{AS}$ photons $h\nu''$

$$N_{AS} = N_2 P_c - N_1 P_d,$$

$$N_{AS} \simeq N_2 \rho_j(\nu, \omega)\frac{h\nu''^3}{c^3} + \rho_{j''}(\nu'', \omega'')\left[(N_2 - N_1)\rho_j(\nu, \omega) - N_1\frac{h\nu^3}{c^3}\right]$$

$$(N_2 - N_1)\rho_j(\nu, \omega) - N_1\frac{h\nu^3}{c^3} < 0,$$

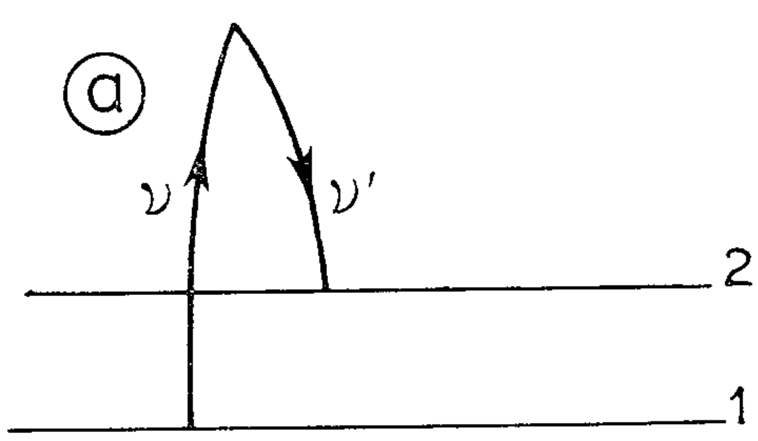
donc $N_{AS}$ est une fonction décroissante de $\rho_{j''}(\nu'', \omega'')$ : la raie anti-Stokes considérée seule ne peut s'amplifier.

3. *Rayonnement Stokes et anti-Stokes présents ensemble.* — Les quatre transitions se produisent simultanément dans l'assemblée de molécules considérée.

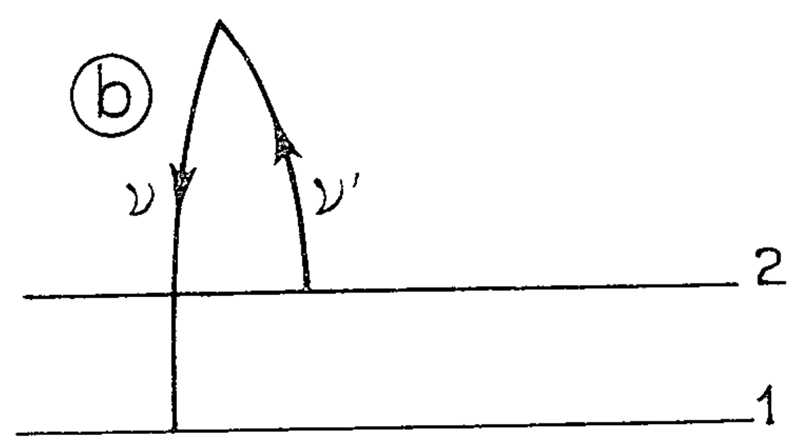
..................

La probabilité pour qu'une molécule située initialement dans l'état 1 passe à l'état 2 est

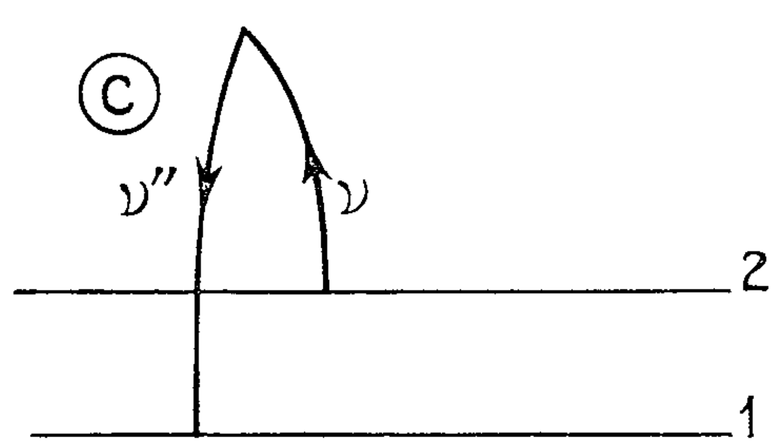
$$P_{1\to 2} = (p_a + p_d)(p_a^* + p_d^*).$$
$$P_{1\to 2} = P_a + P_d + 2\sqrt{P_a P_d}\cos\left[\left(2\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}''\right)\vec{x}_1 + \varphi_a - \varphi_d\right].$$



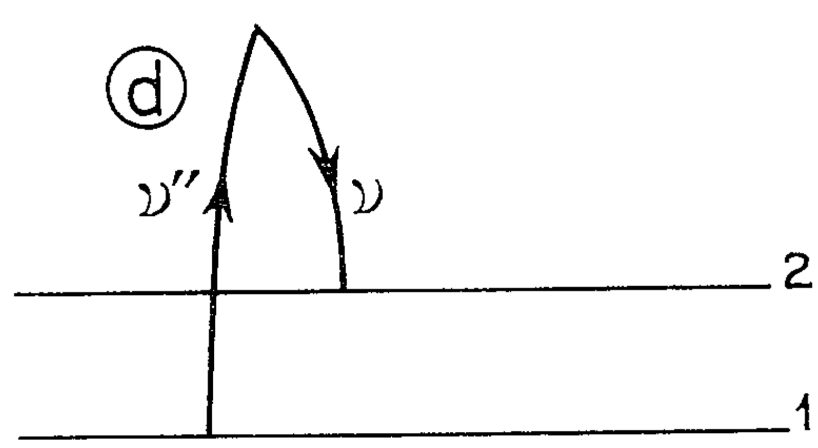

$$P_a = \rho_l(\nu, \omega)\left[\frac{h\nu'^3}{c^3} + \rho_l(\nu', \omega')\right]\Phi_{12};$$
$$p_a = |p_a|\, e^{i\left[(\vec{k}' - \vec{k})\vec{x} + \varphi_a\right]}.$$




$$P_b = P\rho_{l'}(\nu', \omega')\left[\frac{h\nu^3}{c^3} + \rho_l(\nu, \omega)\right]\Phi'_{12};$$
$$p_b = |p_b|\, e^{i\left[(\vec{k} - \vec{k}')\vec{x} - \varphi_b\right]}.$$




$$P_c = \rho_l(\nu, \omega)\left[\frac{h\nu''^3}{c^3} + \rho_{l''}(\nu'', \omega'')\right]\Phi''_{12};$$
$$p_c = |p_c|\, e^{i\left[(\vec{k}'' - \vec{k})\vec{x} + \varphi_c\right]}.$$




$$P_d = \rho_{l''}(\nu'', \omega'')\left[\frac{h\nu^3}{c^3} + \rho_l(\nu, \omega)\right]\Phi''_{12};$$
$$p_d = |p_d|\, e^{i\left[(\vec{k} - \vec{k}'')\vec{x} + \varphi_d\right]}.$$

La probabilité pour qu'une molécule située initialement dans l'état 2 passe à l'état 1 est

$$P_{2\to 1} = (p_c + p_b)(p_c^* + p_b^*),$$
$$P_{2\to 1} = P_c + P_b + 2\sqrt{P_c P_b}\cos\left[\left(2\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}''\right)\vec{x}_2 + \varphi_c - \varphi_b\right].$$

Le nombre $\mathcal{N}$ total de molécules qui passent par unité de temps de l'état 1 à l'état 2 est

$$\mathcal{N} = N_1 P_{1\to 2} - N_2 P_{2\to 1},$$

soit

$$\mathcal{N} = N_S - N_{AS} + 2 N_1 \sqrt{P_a P_d}\cos\psi_1 - 2 N_2 \sqrt{P_c P_b}\cos\psi_2.$$

Si $\mathcal{N}$ est une fonction croissante de $\rho(\nu')$, la radiation Stokes peut s'amplifier.

Si $\mathcal{N}$ est une fonction décroissante de $\rho(\nu'')$, la radiation anti-Stokes peut s'amplifier.

D'après les paragraphes 1 et 2 cette dernière condition ne peut être réalisée que grâce à l'introduction des termes (cos) dans $\mathcal{H}$ : si $\left(2\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}''\right) \neq 0$, $\cos\psi_1$ et $\cos\psi_2$ sont en moyenne nuls lorsque $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$ varient, et $\mathcal{H}$ est une fonction croissante de $\rho(\nu'')$. Une condition nécessaire à l'amplification de la raie anti-Stokes est donc

$$2\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}'' = 0.$$

*En définitive, une raie anti-Stokes ne peut être stimulée que si son vecteur d'onde a une direction $\vec{k}''$ et s'il existe une radiation Stokes correspondante de vecteur d'onde $\vec{k}'$, $\vec{k}'$ et $\vec{k}''$ satisfaisant à la relation*

$$\left(2\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}''\right) = 0; \tag{1}$$

la relation (1) permet de déterminer les angles

$$\theta' = \left(\vec{k}, \vec{k}'\right) \quad \text{et} \quad \theta'' = \left(\vec{k}, \vec{k}''\right) \quad (^1).$$

La relation (1) n'est pas suffisante pour que la raie anti-Stokes soit stimulable dans la direction définie par $\theta''$.

Ainsi, étudions le cas où les densités de rayonnement $\rho(\nu)$ et $\rho(\nu')$ sont grandes devant $h\nu'^3/c^3$, où $\rho(\nu'')$ est très faible devant $h\nu'^3/c^3$ et où $N_1 \gg N_2$

$$\mathcal{H} \simeq N_1 \rho(\nu)\, \rho(\nu')\, \Phi_{12}(\nu, \nu') + 2 N_1 \rho(\nu) \sqrt{\rho(\nu')\, \rho(\nu'')\, \Phi_{12}(\nu, \nu')\, \Phi_{12}(\nu, \nu'')} \cos(\varphi_a - \varphi_d).$$

La condition cherchée sera réalisée si $\cos(\varphi_a - \varphi_d) < 0$.

Quant à la radiation Stokes, elle restera stimulable dans toutes les directions tant que $\rho(\nu'')$ restera faible devant $\rho(\nu')$.

La méthode quantique utilisée ci-dessus nous permettra d'obtenir d'autres résultats, concernant en particulier les raies de fréquence

$$\nu'_2 = \nu - 2\nu_{12}, \qquad \nu'_3 = \nu - 3\nu_{12}, \qquad \ldots.$$

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) Garmire, Pandarese et Townes, *Phys. Rev. Lett.*, 11, n° 4, 1963, p. 60 et suiv.

(2) Heitler, *Quantum theory of radiations*, p. 190.

(3) Placzek, *Marx's Hand. Radiol.*, 6, n° 2, 1934, p. 205 et suiv.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences, 3, rue Arthur-Decès, Reims, Marne.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude de la structure de quelques niveaux de* $^3$He *excités par bombardement électronique.* Note (*) de

MM. **Jean-Pierre Descoubes**, **Bernard Decomps** et **Jean Brossel**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a déterminé, par résonance magnétique, la structure hyperfine de niveaux $^1$D de $^3$He excités par choc électronique. Les résultats montrent l'existence d'une interaction de configuration entre $n\,^1D_2$ et $n\,^3D_2$.

On sait que l'excitation d'un atome par bombardement avec des électrons monocinétiques lents permet de peupler de façon inégale les sous-niveaux Zeeman et hyperfins de divers niveaux atomiques [1] (le fait se traduit par la polarisation des raies optiques réémises à partir de ces niveaux).

Cette propriété a été mise à profit pour détecter optiquement les transitions de résonance magnétique entre ces sous-niveaux : un champ magnétique de radiofréquence produit, en effet, la dépolarisation des raies optiques quand la condition de résonance est satisfaite. De l'étude de ces résonances, on peut déduire la durée de vie, le facteur de Landé et la structure hyperfine des niveaux étudiés : la méthode décrite par ailleurs a été appliquée à de nombreux éléments [2].

Nous donnons ci-après les résultats que nous avons obtenus sur les niveaux $4\,^1D_2$, $5\,^1D_2$ et $6\,^1D_2$ de $^3$He (spin nucléaire $I = 1/2$). Ils se scindent, en champ nul, en deux sous-niveaux hyperfins $F = 5/2$ et $F = 3/2$ séparés par l'intervalle $\Delta$.

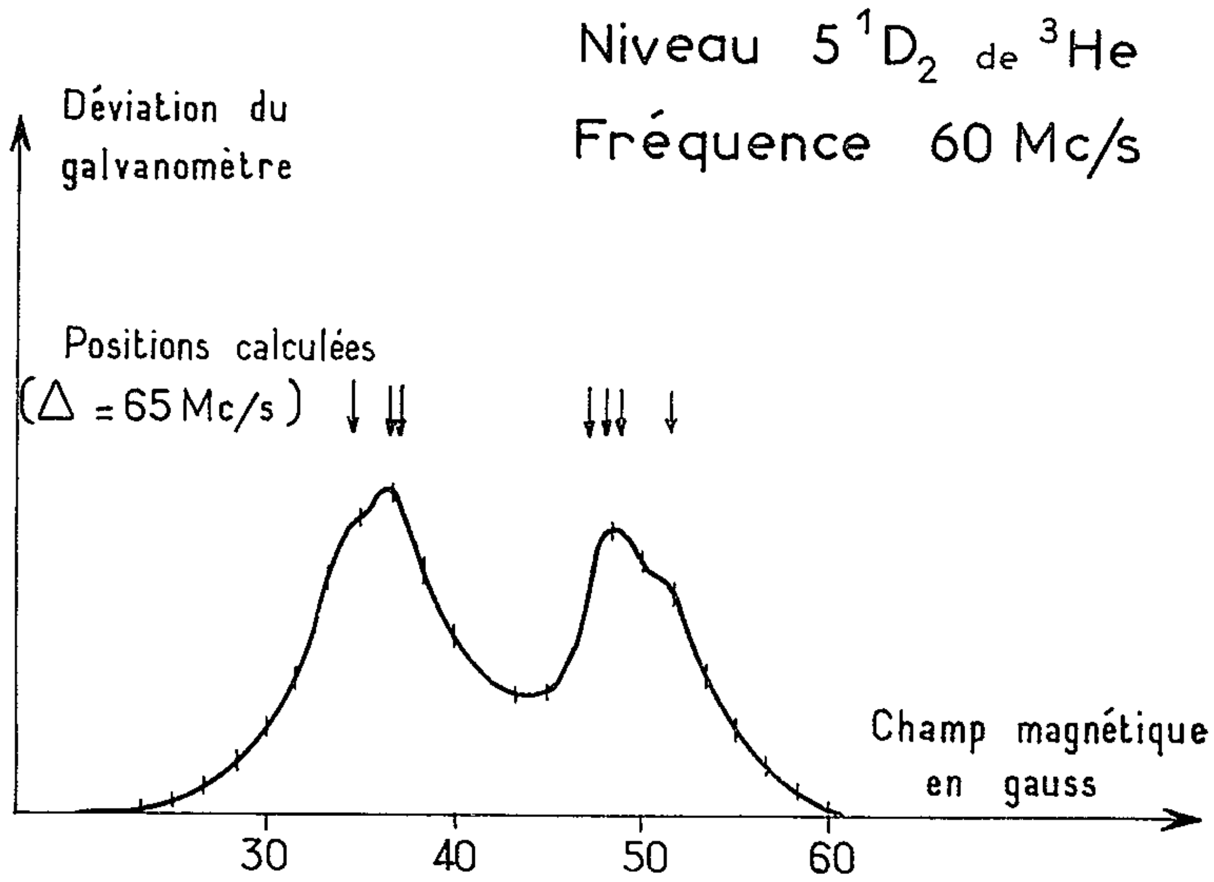
La théorie du spectre de l'hélium par Bethe et Salpeter [3] prévoit que $\Delta$ *est extrêmement faible* et tout au plus de quelques mégacycles. Ce résultat est obtenu en négligeant toute interaction de configuration entre $n\,^1D_2$ et $n\,^3D_2$, mais en tenant compte de la structure hyperfine due à l'électron *d*. Dans ces conditions, il suffit d'un champ magnétique de quelques gauss pour découpler totalement $\vec{I}$ et $\vec{J}$. Les seules transitions observables dans cette région où l'effet Back-Goudsmit est complet, correspondent à $\Delta m_J = 1$, $\Delta m_I = 0$, soit huit raies; elles sont confondues quatre à quatre et forment un doublet de largeur $2/5\,\Delta$ dont le centre de gravité tombe à la valeur $g_J = 1$. La largeur de ces raies est déterminée par la largeur naturelle des niveaux $n\,^1D_2$ et a été mesurée sur $^4$He [4]. Avec des structures $\Delta$ aussi faibles que celles prévues par Bethe et Salpeter, le doublet précédent n'est pas résolu, et l'on doit s'attendre à observer *une* raie (élargie par rapport au cas de $^4$He).

En réalité, les premières expériences [5] sur $4\,^1D_2$ (*et* $5\,^1D_2$) ont révélé l'existence de deux raies très bien résolues tombant aux valeurs $g = 0,82$ et $1,18$ — soit des valeurs très *voisines* de celles qu'on peut attendre pour le facteur de Landé hyperfin en champ faible, $g_{5/2} = 0,8$ et $g_{3/2} = 1,2$ —. A la précision des mesures, ces valeurs ne changeaient pas quand on

effectuait la résonance à 50 ou 140 Mc/s, c'est-à-dire quand on triplait le champ. Ces transitions ont été identifiées ([5]) comme des transitions en *champ faible* :

$$|5/2, m_F\rangle \rightarrow |5/2, m_F+1\rangle \quad \text{et} \quad |3/2, m_F\rangle \rightarrow |3/2, m_F+1\rangle.$$

Ceci impliquait qu'à 140 Mc/s, le découplage IJ était négligeable et que, par suite, dans les niveaux $4\,^1D_2$ (et $5\,^1D_2$), la structure $\Delta$ était très supérieure à 140 Mc/s, ce qui est une grandeur tout à fait surprenante. Une telle structure devrait être observable sur les raies optiques elles-mêmes; elle a été recherchée ([6]) — sans succès — et l'expérience a permis d'exclure toute valeur de $\Delta$ supérieure à 300 Mc/s. Il est donc clair que la deuxième interprétation ($\Delta \gg 150$ Mc/s) doit être abandonnée, il faut admettre que la coïncidence approchée entre les facteurs de Landé apparents $g = 0{,}82$




et $g = 1{,}18$ avec les facteurs de Landé hyperfins (0,80 et 1,20) est purement fortuite. L'interprétation correcte du doublet observé est la première (doublet de largeur $2/5\,\Delta$), à ceci près qu'on ne se trouve pas, en réalité, dans la région du découplage *total*, mais dans la région intermédiaire.

En adoptant ce point de vue pour interpréter les mesures, on trouve théoriquement que, pour des valeurs de $\Delta$ comprises entre 50 et 140 Mc/s, la structure de la raie est bien un « doublet » dont chaque composante est constituée par quatre transitions de fréquences légèrement différentes; leurs facteurs de Landé apparents se répartissent autour des valeurs de $g_F$ rappelées plus haut, mais varient en fonction du champ. Naturellement, pour les fréquences de résonance inférieures à $\Delta$, une de ces transitions disparaît.

Les mesures ont été reprises alors sur un montage donnant une précision très améliorée et sur une gamme de fréquences très large (une vingtaine de fréquences réparties entre 50 et 150 Mc/s). On trouve bien un

« doublet » dont chaque composante a la forme d'une raie principale et d'un satellite (*figure*). La résolution en est incomplète à cause de la largeur naturelle du niveau. Les facteurs de Landé apparents varient, comme prévu, faiblement avec le champ magnétique; mais la mesure de leur écart à l'intérieur d'une des composantes du « doublet » est une méthode sensible de détermination de $\Delta$.

Ces mesures ont été étendues au niveau $6\,^1D_2$.

Les valeurs de $\Delta$ qui permettent d'ajuster au mieux les courbes théoriques aux résultats expérimentaux sont les suivantes :

$4\,^1D_2$ . . . . . . . . . . . . . . $\Delta = 60 \pm 20$ Mc/s
$5\,^1D_2$ . . . . . . . . . . . . . . $\Delta = 65 \pm 10$ »
$6\,^1D_2$ . . . . . . . . . . . . . . $\Delta = 80$ »

Dans le dernier cas ($6\,^1D_2$), il est difficile, à ce stade, de donner la marge d'erreur, car les filtres dont nous disposons jusqu'à maintenant n'éliminent pas à coup sûr $7\,^1D_2$.

Les valeurs des structures précédentes sont d'un ordre de grandeur raisonnable. L'origine du phénomène réside dans une interaction de configuration entre les niveaux $n\,^1D_2$ et des niveaux de triplet $n\,^3D_2$ *très voisins*. Il est à noter d'abord que, même dans $^4He$, le spin total S n'est pas, en toute rigueur, un bon nombre quantique (comme il ressort de l'existence de raies d'intercombinaison), en raison de l'existence d'interaction du type spin-orbite mutuelle, qui entraîne un faible mélange d'états de singlet et de triplet de même valeur de J.

Dans $^3He$ s'ajoute à cet effet le découplage de $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ par le spin nucléaire $\vec{I}$. Il en résulte aussi un mélange des états de singlet et de triplet. Ces derniers ont une structure hyperfine importante, dont une partie est ainsi ramenée dans l'état de singlet. (Rappelons que ces effets de découplage des moments électroniques par le moment nucléaire sont fréquents : ils expliquent par exemple, dans le spectre du mercure, que la transition $6\,^1S_0 \to 6\,^3P_0$ existe pour les isotopes impairs, alors qu'elle est interdite à tous les ordres pour les isotopes pairs.)

Le calcul de la structure hyperfine des niveaux $n\,^1D_2$ ($n = 4$, 5 et 6) de $^3He$ a été effectué par Moser et coll. [7] et conduit à des résultats en bon accord avec les valeurs précédentes.

Indépendamment de ces mesures, nos études ont porté sur l'ensemble des niveaux (non résolus optiquement) $3\,^3P$ de $^3He$. $P_0$ étant diamagnétique, seuls $P_1$ et $P_2$ donnent lieu à des résonances. En champ faible, on en observe trois, correspondant aux niveaux hyperfins 3/2 de $P_1$ et 3/2 et 5/2 de $P_2$. On trouve que les coefficients de Landé correspondants $g_1$, $g_2$ et $g_3$ sont entre eux comme

$$\frac{g_1}{g_2} = 1,194 \pm 0,002, \qquad \frac{g_1}{g_3} = 1,273 \pm 0,002.$$

Les valeurs théoriques ([4]) de $g_1$, $g_2$, $g_3$ sont 1,525, 1,275 et 1,200 si bien que les rapports précédents valent 1,195 et 1,271. L'accord est excellent.

Des mesures sont en cours sur $3\,^1D_2$, $6\,^1D_2$, $7\,^1D_2$ et $4\,^3P$.

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) H. W. B. SKINNER et E. T. S. APPLEYARD, *Proc. Roy. Soc.*, A, 117, 1928, p. 224.

([2]) J. C. PEBAY-PEYROULA, *Thèse*, Paris, 1959 (*J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721); G. W. SERIES, *Rep. Progr. Phys.*, 22, 1959, p. 280.

([3]) H. A. BETHE et E. E. SALPETER, *Handbuch der Physik*, Atome (1), 25, 1957, p. 287.

([4]) B. DECOMPS, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1960; B. DECOMPS, J. C. PEBAY-PEYROULA et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 941.

([5]) B. DECOMPS, J. C. PEBAY-PEYROULA et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 537.

([6]) J. BROCHARD, Communication privée; J. M. VAUGHAN, *Phys. Lett.*, 8, 1964, p. 111.

([7]) N. BESSIS, H. LEFEBVRE-BRION et C. M. MOSER, *Phys. Rev.* (sous presse).

(*Laboratoire de Physique E. N. S., 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Évolution sous vide de la résistance électrique des couches minces d'antimoine préparées par vaporisation thermique.* Note (*) de M. **Gérard Chassaing**, présentée par M. Jean Laval.

Le coefficient de temps ($\delta = 1/R_s . \partial R_s/\partial t$) des couches minces d'antimoine, d'épaisseur massique supérieure à 20 mμ, est toujours négatif. Pour les couches d'épaisseur massique inférieure à 20 mμ, ce coefficient est d'abord positif, s'annule, puis devient négatif. La résistance des couches en fin d'évolution spontanée est d'autant plus faible que le champ électrique qui est appliqué parallèlement à leur surface, lors de leur formation, est plus élevé.

Sur une lame de verre nous déposons, par vaporisation thermique sous vide, des contacts épais d'argent, distants de 2 mm et ayant 10 mm de largeur. L'antimoine est vaporisé par chauffage électrique dans un creuset en molybdène, sous un vide de quelques $10^{-4}$ pascal. La distance de la lame support au creuset est de 15 cm environ. Un dispositif permet de préparer simultanément et dans les mêmes conditions deux couches d'épaisseurs différentes. Pour déterminer la résistance des couches on applique la loi d'Ohm à un circuit comprenant la couche à étudier, un galvanomètre et un générateur. La tension est mesurée au moyen d'un voltmètre électronique. L'épaisseur massique est déterminée par pesée,

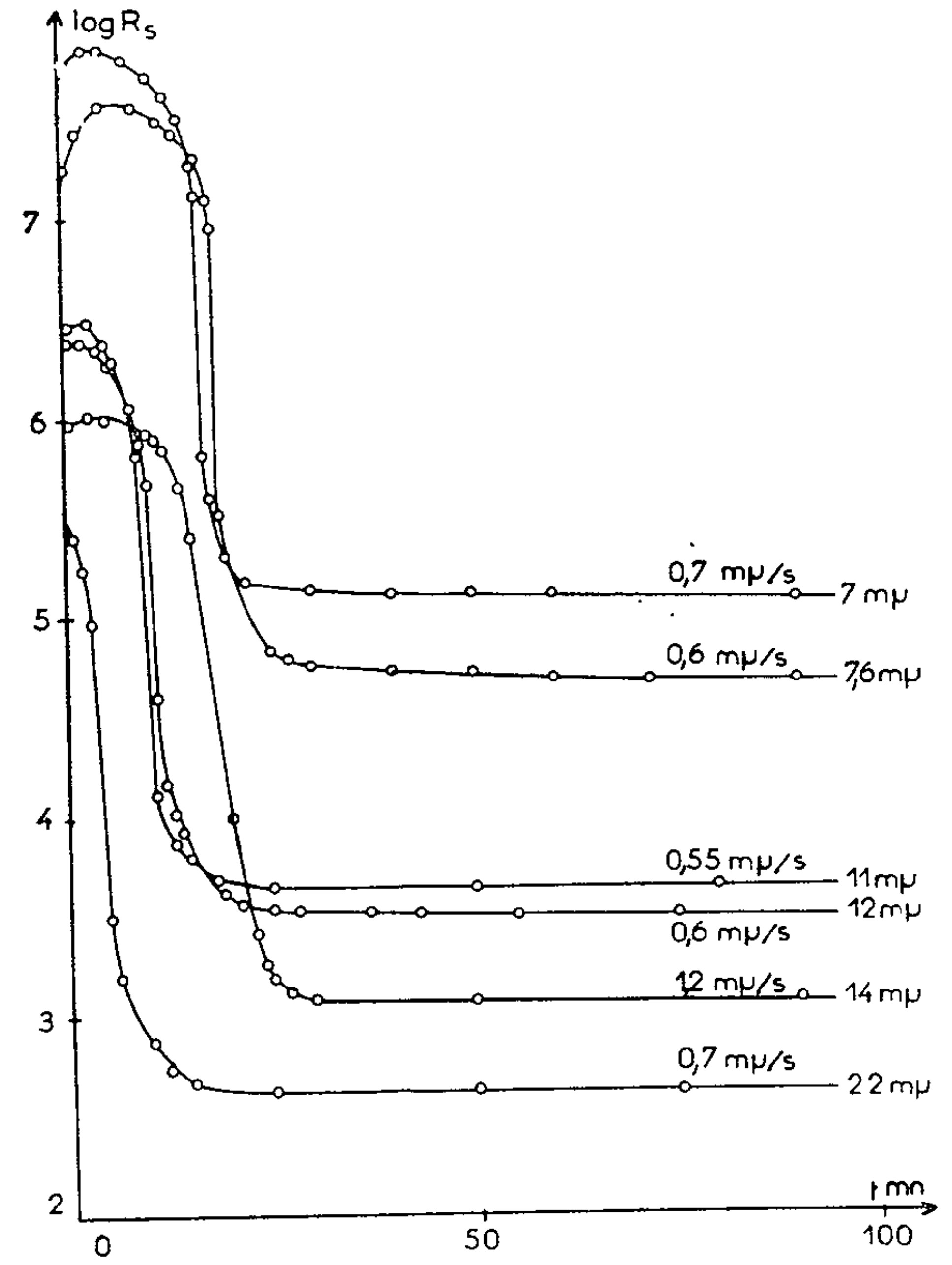



Fig. 1. — Variation, en fonction du temps, du logarithme décimal de la résistance superficielle pour des couches d'épaisseurs massiques différentes.

à l'aide d'une microbalance, d'une lamelle couvre l'objet de microscope, avant et après la projection.

Les couches sont étudiées immédiatement après leur formation, dans le vide même où elles ont été préparées, et suivies pendant quelques heures.

La figure 1 représente les variations, en fonction du temps, du logarithme décimal de la résistance superficielle des couches exprimée en ohms. (Sur chaque courbe nous avons indiqué l'épaisseur de la couche en millimicrons ainsi que la vitesse de projection en millimicrons par seconde.)

Les couches les plus minces (de 6 à 20 mμ) ont tout d'abord une évolution spontanée analogue à celle des couches granulaires d'argent, de cuivre, de platine, de nickel [(1), (2), (3)], leur résistance superficielle augmente

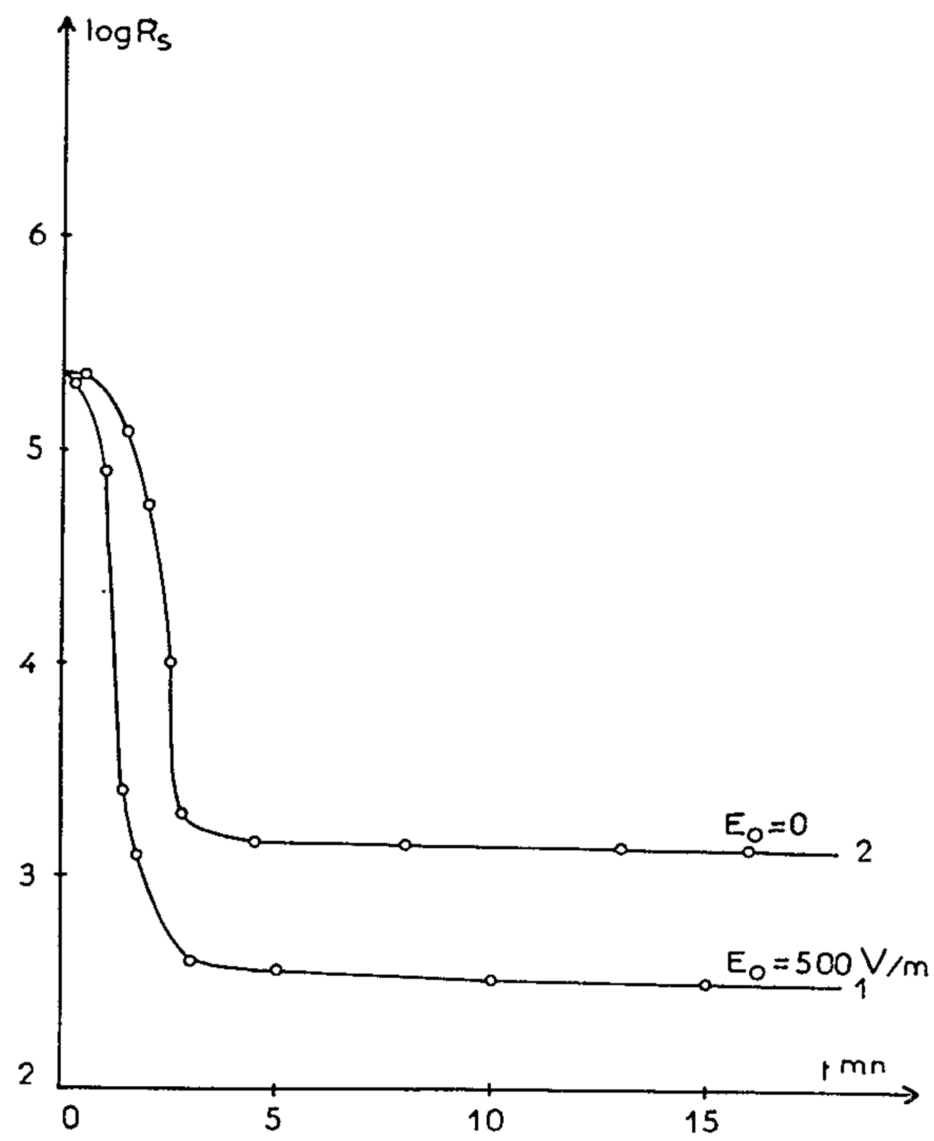



Fig. 2. — Variation, en fonction du temps, du logarithme décimal de la résistance superficielle pour deux couches de même épaisseur massique préparées sous des champs électriques différents.

avec le temps, le coefficient $\delta$ est positif. Il est ensuite nul, puis devient négatif, passe par un maximum en valeur absolue et tend vers zéro par valeurs négatives au bout de 1 h environ.

Dans le tableau I, nous donnons quelques valeurs de $\delta$ pour une couche d'épaisseur massique 7,6 mμ, formée à la vitesse de 0,6 mμ/s.

TABLEAU I.

| | $t$ (mn). | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3. | 6. | 7. | 10. | 15. | 25. | 30. |
| $\delta$...... | $+1,8.10^{-3}$ | $-3,8.10^{-4}$ | 0 | $-8,4.10^{-4}$ | $-1,9.10^{-3}$ | $-1,2.10^{-3}$ | $-3.10^{-4}$ |

Les couches d'épaisseur massique supérieure à 20 mμ ont un coefficient d'évolution constamment négatif. Dans le tableau II, nous avons consigné quelques valeurs du coefficient $\delta$ pour une couche d'épaisseur massique 22mμ, formée à la vitesse de 0,7 mμ/s.

TABLEAU II.

| | t (mn). | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | 6. | 10. | 15. | 20. |
| $\delta$.... | $-4,6.10^{-3}$ | $-6,9.10^{-3}$ | $-2,4.10^{-2}$ | $-5,8.10^{-3}$ | $-2,2.10^{-3}$ | $-8,7.10^{-4}$ | $-3,1.10^{-4}$ |

La figure 2 montre l'évolution de la résistance superficielle de deux couches d'antimoine, de même épaisseur, préparées simultanément, les champs électriques appliqués entre les contacts délimitant les couches étant différents. La couche 1 est toujours restée sous un champ électrique de 500 V/m pendant sa préparation et pendant son évolution, alors que la couche 2 n'a été reliée au générateur que pendant le temps nécessaire aux mesures de sa résistance.

Nous retrouvons ici un résultat analogue à celui obtenu dans l'étude de l'évolution des couches d'argent d'épaisseur supérieure à 20 mμ, à savoir que l'augmentation du champ électrique provoque toujours, pour les couches à $\delta$ négatif, une diminution de la résistance superficielle [3].

(*) Séance du 13 avril 1964.

[1] N. Mostovetch, *Thèse*, Paris, 1953.
[2] Mme T. Rappeneau, *Thèse*, Paris, 1958.
[3] J. P. David, *Thèse*, Alger, 1960.

(*Laboratoire de Physique moléculaire et atomique de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de l'émission lumineuse de divers solides irradiés par un faisceau d'électrons.* Note (*) de M. **Georges Bisson**, présentée par M. Maurice Ponte.

On a utilisé des faisceaux d'électrons monocinétiques d'énergie allant jusqu'à 35 kV. Ce mode d'excitation provoque la fluorescence de l'ion $Nd^{3+}$ dans divers réseaux vitreux ou cristallins et l'émission d'une intense lumière de recombinaison dans les semi-conducteurs du type GaAs. On a mesuré le spectre et l'intensité absolue de ces émissions lumineuses en fonction de l'énergie des électrons incidents, de leur densité et de la température de la cible.

*Dispositif expérimental.* — On utilise le canon à électrons d'une microsonde Castaing [1] avec une seule lentille magnétique. La densité de courant sur la cible peut atteindre 1 A.cm$^{-2}$ (10$^{-4}$ A sur 10$^{-4}$ cm$^2$). L'échantillon peut être refroidi jusqu'à 100°K. Le courant électronique est modulé en forme d'impulsions rectangulaires de durée 10$^{-4}$ s dans les études de fluorescence de $Nd^{3+}$ et de durée 10$^{-6}$ s dans les mesures de lumière de recombinaison des semi-conducteurs. Des hublots permettent l'observation des émissions lumineuses, soit par transmission à travers l'échantillon, soit par observation directe de la face irradiée.

Un spectroscope à prisme de NaCl suivi d'un photomultiplicateur analyse la forme des spectres (résolution 30 Å). Un autre photomultiplicateur mesure l'intensité totale émise dans un angle solide déterminé. On peut alors calculer par une double intégration spectrale et spatiale l'énergie lumineuse totale émise et définir un rendement lumineux $\rho$ quotient de cette énergie par l'énergie des électrons.

La forme rectangulaire des impulsions électroniques, permet en outre la mesure de la constante de temps de la décroissance de la fluorescence de l'ion $Nd^{3+}$ excité.

*Fluorescence de l'ion* $Nd^{3+}$. — La forme du spectre (*fig.* 1) est sensiblement la même quand $Nd^{3+}$ est dans un réseau vitreux (verre baryum-crown Parra-Mantois à 5 % de $Nd_2O_3$) ou dans un réseau cristallin (tungstate de calcium LEP à 0,5 % de Nd). L'émission à 10 700 Å correspond [2] à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. La bande voisine de 9 000 Å est liée à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (niveau fondamental). Ce spectre dépend peu de la température de l'échantillon et de l'énergie des électrons.

La figure 2 montre l'évolution du rendement lumineux $\rho$ en fonction de l'énergie E des électrons incidents, pour une densité de courant de 10$^{-3}$ A.cm$^{-2}$.

Dans le cas du verre $\rho$ ne dépend pas de la température de l'échantillon. A 300°K, $\rho$ est sensiblement le même pour le verre et le cristal; les concentrations en atomes de néodyme sont très différentes dans les deux cas, mais c'est le nombre des ions $Nd^{3+}$ qu'il faudrait comparer. Nous les

déterminerons par des procédés purement optiques (absorption et fluorescence).

Au-dessus de 10 kV, $\rho$ croît comme $E^{1/2}$. D'après les expériences d'Ehrenberg et Franks [3] et la théorie de Feldman [4], la pénétration des électrons croît comme $E^2$.

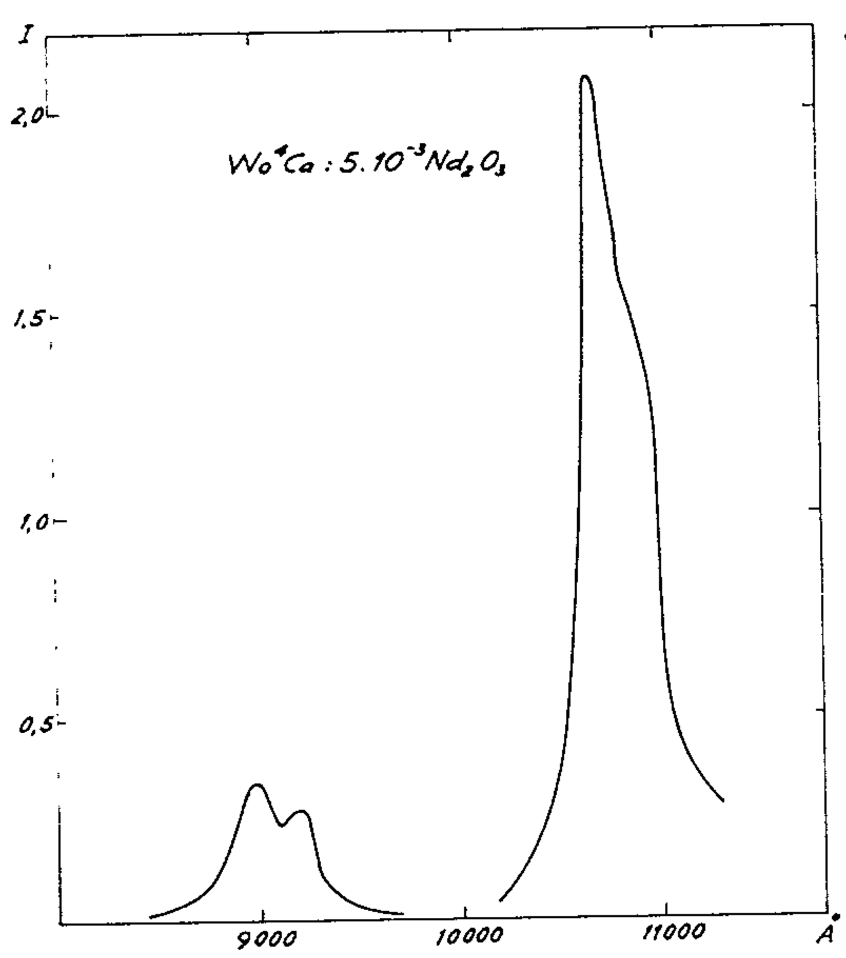



Fig. 1.

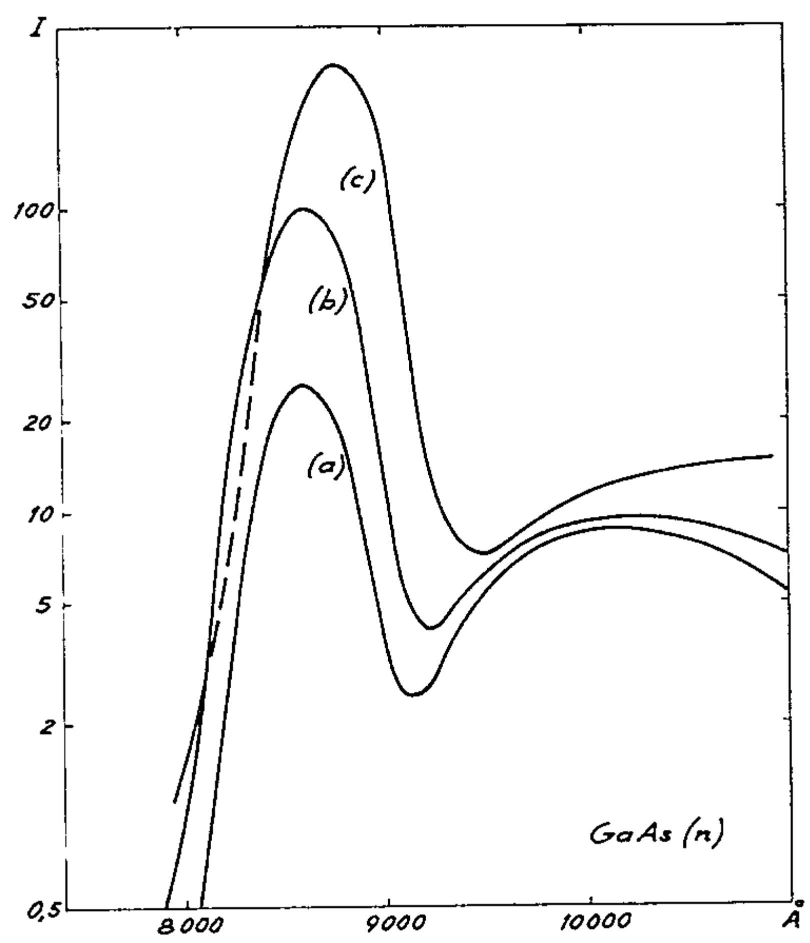



Fig. 3.

Fig. 1. — Spectre de fluorescence de l'ion $Nd^{3+}$ dans le réseau du tungstate de calcium. Ordonnées arbitraires.

Fig. 3. — Spectre de l'émission lumineuse de GaAs (T = 100°K). Énergie des électrons : 35 kV. Densités de courant :
(a) $j = 1.10^{-2}$ A.cm$^{-2}$; (b) $j = 4.10^{-2}$ A.cm$^{-2}$;
(c) $j = 8.10^{-2}$ A.cm$^{-2}$.

Dans le cristal $\rho$ est cinq fois plus faible à 100°K qu'à 300°K. Un autre phénomène remarquable est la diminution du temps de vie $\tau$ sur le niveau supérieur des transitions fluorescentes; en effet, $\tau$ qui vaut $9.10^{-5}$ s à 300°K tombe à $3.10^{-5}$ s à 100°K.

Toujours dans le cristal, avec E = 20 kV et T = 300°K, pour des densités de courant supérieures à $2.10^{-2}$ A.cm$^{-2}$, on observe un effet de saturation de l'émission lumineuse comme si presque tous les ions $Nd^{3+}$ étaient portés à l'état excité.

La profondeur de pénétration des électrons est voisine de $4.10^{-4}$ cm. Si l'on connaissait la proportion de néodyme effectivement présente sous forme d'ions $Nd^{3+}$, on pourrait calculer directement l'émission lumineuse qui est dans ces conditions de saturation voisine de $n/\tau$, où $n$ est le nombre de $Nd^{3+}$ contenus dans le volume excité. En partant, au contraire, de la valeur mesurée de $\rho$, on trouve que la proportion de néodyme présente à l'état $Nd^{3+}$ est voisine de 1/20. D'une façon générale, les rendements lumineux dans les bandes 0,8-1,1 $\mu$ sont faibles. Si la majeure part de

l'énergie des électrons était donnée au réseau sous forme de chaleur, il s'ensuivrait une élévation de température de 1000 degrés environ. Or celle-ci n'est pas observée. Il est possible que de l'énergie lumineuse soit réémise en ultraviolet ou en infrarouge plus lointain.

*Lumière de recombinaison de* GaAs. — Dans ce cas, aucun délai n'est observable (à $10^{-6}$ s près) entre l'excitation électronique et l'émission lumineuse.

Les observations se font par la face avant de l'échantillon qui est de type *n* (environ $10^{17}$ donneurs/cm$^3$).

La normale à cette face polie est bissectrice de la direction des électrons incidents et de la direction d'observation; ces deux directions sont orthogonales. Les électrons sont focalisés sur $10^{-3}$ cm$^2$ environ.

La figure 3 montre comment se déforme le spectre observé en fonction de l'énergie E et de la densité *j* du faisceau électronique.

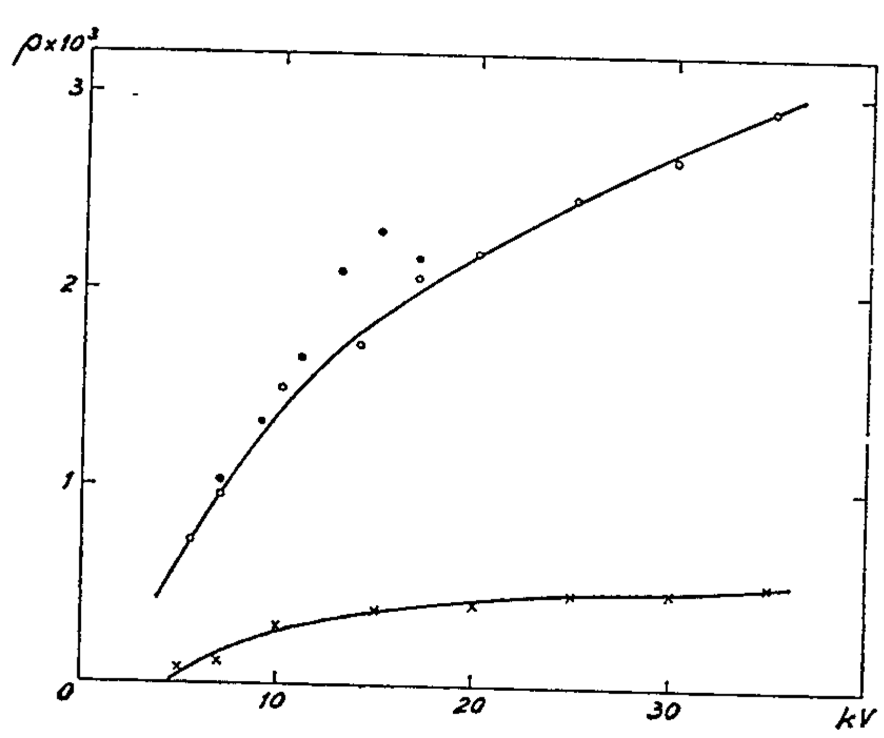



Fig. 2.

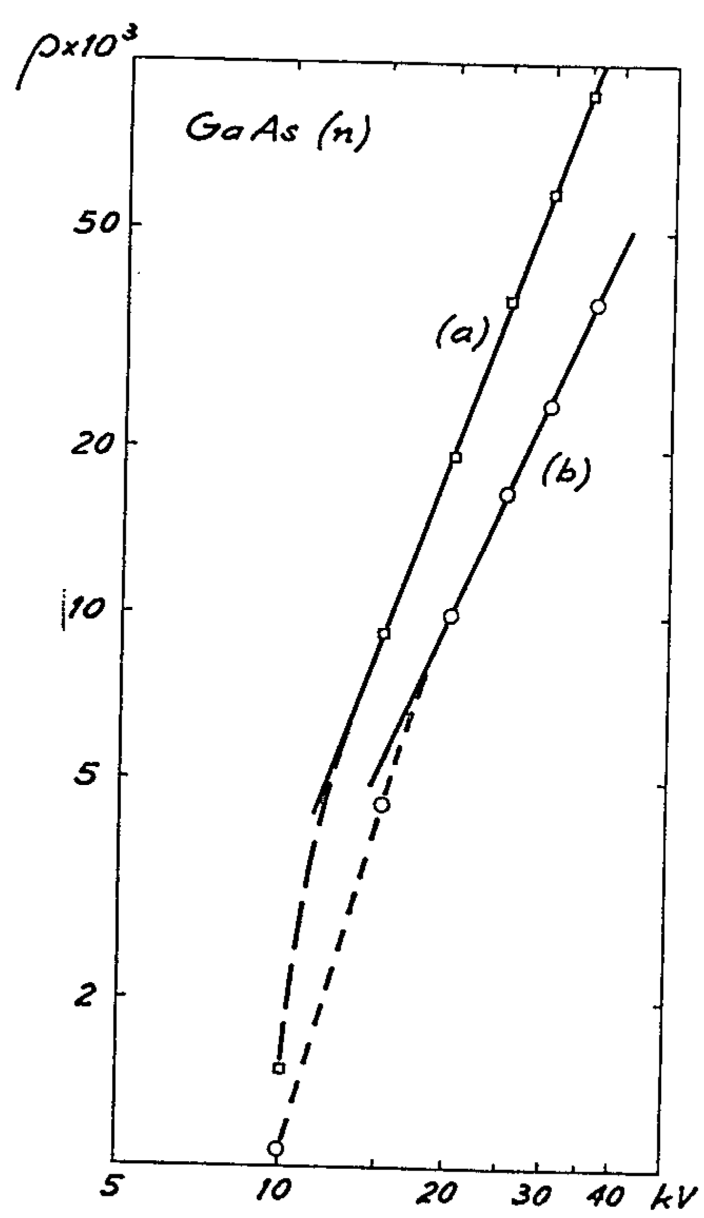



Fig. 4.

Fig. 2. — Rendement lumineux de l'ion $Nd^{3+}$ en fonction de l'énergie des électrons :
× $Nd^{3+}$ dans $WO_4Ca$ à 100°K;
○ $Nd^{3+}$ dans $WO_4Ca$ à 300°K;
● $Nd^{3+}$ dans un verre baryum crown.

Fig. 4. — Rendement lumineux de GaAs en fonction de l'énergie des électrons.
Densité de courant : $j = 10^{-1}$ A.cm$^{-2}$.
(*a*) T = 100°K; (*b*) T = 300°K.

Il existe deux bandes d'émission; la première que nous appellerons α est située vers 8 550 Å; elle a été d'abord étudiée par Pankove ([5]) puis, par

beaucoup d'autres auteurs car c'est sur son flanc que se produit l'émission stimulée dans une jonction *n-p* pour des courants de quelques $10^3$ A.cm$^{-2}$ (⁶). La seconde, $\beta$, est située vers 10 200 Å.

Pour une énergie E donnée, l'intensité $I_\alpha$ croît beaucoup plus vite que $I_\beta$ en fonction de la densité de courant électronique; simultanément, le maximum de $\alpha$ dérive vers les grandes longueurs d'onde.

Ces deux effets sont d'autant plus marqués que E est plus grande.

Les courbes de rendement lumineux de la figure 5 ont été calculées en supposant que GaAs ne réabsorbait pas du tout sa propre lumière de recombinaison. Or, à 8 500 Å, GaAs non excité est absorbant à 100°K et très fortement absorbant à 300°K (la distance énergétique entre bandes de valence et de conduction décroît avec la température et correspond à des photons de 9 000 Å à 300°K). Ainsi les valeurs $\rho$ de la figure 4 sont-elles en principe des limites inférieures des valeurs réelles.

Au-dessus de 15 kV, c'est la bande $\alpha$ qui contribue essentiellement à $\rho$ qui varie alors en $E^{2,64}$ à 100°K et en $E^{2,34}$ à 300°K.

D'autre part, l'expérience montre qu'à E constante $I_\alpha$ croît plus vite que la densité de courant *j*.

Les valeurs élevées obtenues pour $\rho$ signifient qu'un électron de 35 kV produit plusieurs milliers de photons.

Il est donc vraisemblable qu'avec des faisceaux électroniques de densité voisine de 1 A.cm$^{-2}$ on pourra obtenir des phénomènes d'émission stimulée analogues à ceux qu'on observe dans les jonctions *n-p* traversées par des courants de quelques $10^3$ A.cm$^{-2}$.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(¹) R. Castaing, *Electron Probe Analysis. Advances in Electronics and Electron Physics*, Academic Press, New York, Londres, XIII, 1960, p. 317.

(²) E. Snitzer, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 1961, p. 510.

(³) Ehrenberg et Franks, *Proc. Phys. Soc.*, B 66, 1953, p. 1057.

(⁴) Feldman, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 455.

(⁵) J. I. Pankove, *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 283.

(⁶) R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys et R. O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 366.

*Laboratoires de la C.S.F. Corbeville (Seine-et-Oise).*

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Dispositif d'analyse pour l'observation de transitions à plusieurs quanta induites par un champ excitateur alternatif parallèle au champ statique.* Note (*) de M. **Jacques Pommier**, présentée par M. Louis de Broglie.

La présente Note montre la réalisation d'un montage permettant par analyse de la polarisation magnétique, l'observation de transitions longitudinales à plusieurs quanta.

Principe de l'expérience. — Le but recherché est de compléter le montage à prépolarisation en champ fort et écoulement de liquide utilisé pour la résonance en champ faible. Nous avons déjà montré [1] qu'en présence d'un champ tournant à la fréquence $f$ autour d'un champ statique $H_0 = (2\pi/\gamma)\, F_0$ une excitation longitudinale de fréquence $f_0 = F_0 - f$ pouvait induire des transitions; il n'a pas été possible, dans les mêmes conditions, d'en observer dans le cas plus général où $f_n = f_0/n$, l'amplitude minimale d'excitation longitudinale n'étant pas atteinte (pour $f_0/2$ elle est 50 fois supérieure à celle qui correspond à $f_0$, ce qui revient à saturer les appareils de mesure). Il faut donc isoler l'analyseur du système d'excitation, par exemple en mesurant les variations de la composante $M_z$ du moment nucléaire à la sortie des bobines de résonance [[2], [3]].

Dispositif expérimental. — Un montage de Bloch classique est intercalé dans le circuit de liquide après le système excitateur et de telle manière que le temps de parcours entre les deux soit faible devant le temps de relaxation $T_1$, en évitant toutefois qu'un champ statique perturbe l'autre.

La fréquence de résonance y est choisie largement supérieure à $f_0$ et le champ excitateur transversal tel que la raie obtenue soit assez large pour qu'on puisse se maintenir en son sommet.

Ainsi on mesure directement la composante $M_z$ de la polarisation magnétique; l'induction de transitions dans le premier système entraîne des modifications de $M_z$ détectées dans le deuxième, au délai d'écoulement près.

L'analyseur peut être caractérisé par les données suivantes : le champ excitateur de quelques dizaines de milligauss a une fréquence de 30 kHz et la bobine réceptrice un coefficient de surtension de 60; le champ statique est créé au moyen d'une paire de bobines d'Helmholtz; on peut alors déceler une diminution relative minimale de 5 %.

On sépare ainsi l'analyse de l'excitation; cela permet une bonne sensibilité car la fréquence de résonance dans l'analyseur peut être choisie nettement supérieure à la fréquence d'excitation (10 fois plus forte dans le cas présent); on bénéficie d'autre part d'une plus grande souplesse

dans la recherche des transitions, le changement de la fréquence d'excitation n'entraînant aucune modification du circuit d'analyse.

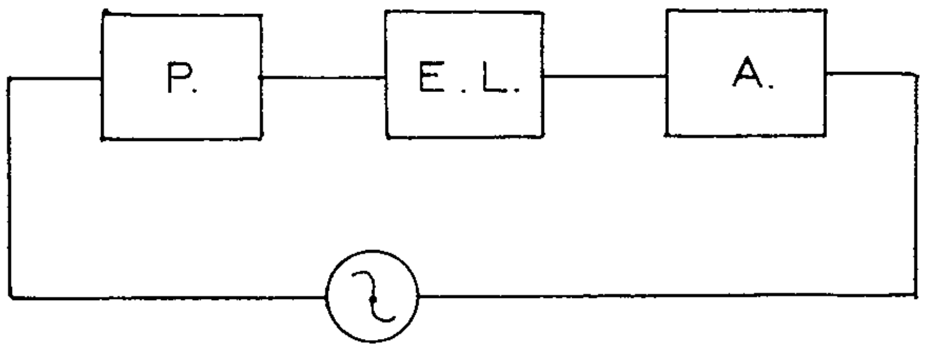



Fig. 1. — Schéma de principe du montage.
P, prépolarisation dans un champ de 15 kgauss;
EL, excitation longitudinale à la fréquence $f_0 = 3$ kHz ou $f_0/n$;
D, dispositif d'analyse à la fréquence de 30 kHz.

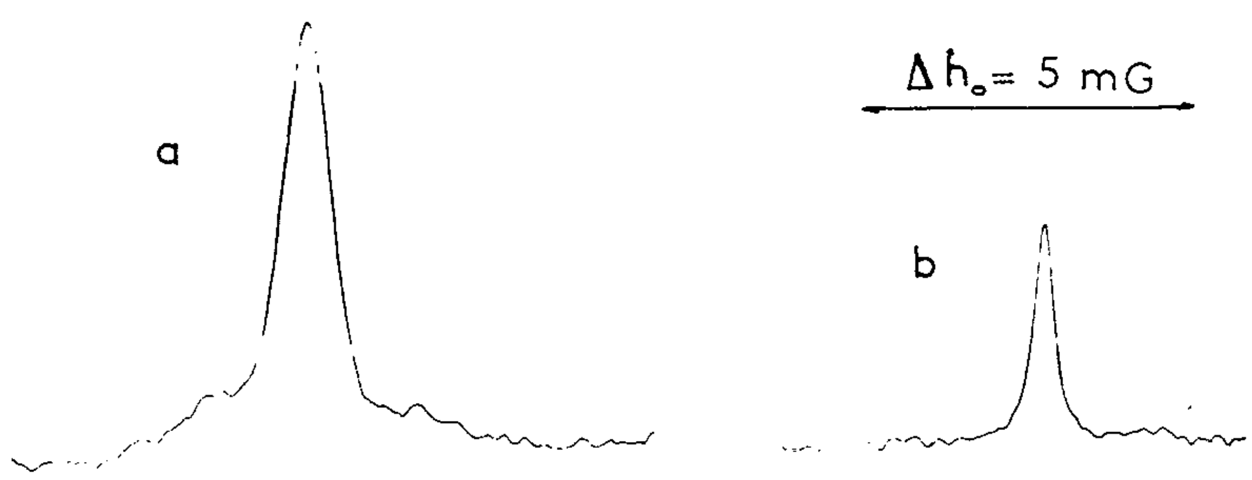



Fig. 2. — Résultats donnés par l'analyseur pour une fréquence d'excitation longitudinale $f_0 = 3$ kHz telle que $\gamma h_0 = 2\pi f_0$. L'atténuation du signal est de 50 % pour une valeur critique $h_c$ de l'amplitude $h_1$ du champ excitateur longitudinal (*b*) : $h_1 = h_c = 0{,}2$ mgauss; elle est totale pour une valeur de $h_1$ grande devant $h_c$ (*a*) : $h_1 = 4h_c = 0{,}8$ mgauss. Le sommet de la raie de la figure *a* représente pour l'analyseur un signal de résonance nul; de part et d'autre, ce signal reprend sa valeur normale et l'on observe alors ses fluctuations dues aux variations de débit.

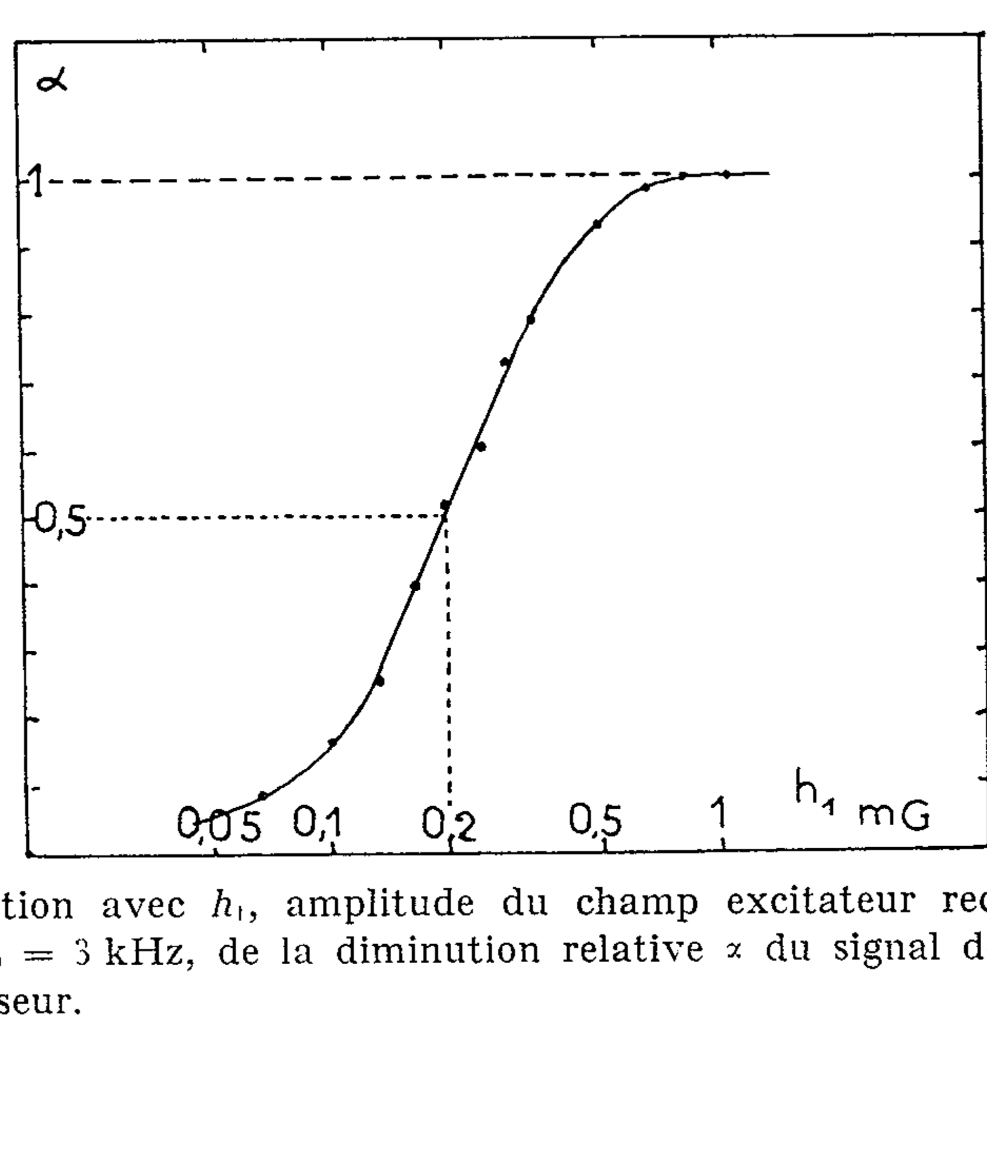



Fig. 3. — Variation avec $h_1$, amplitude du champ excitateur rectiligne longitudinal de fréquence $f_0 = 3$ kHz, de la diminution relative $\alpha$ du signal de résonance dans le montage analyseur.

APPLICATIONS DU DISPOSITIF D'ANALYSE. — *a. Résultats obtenus pour* $\omega_1 = \omega_0$; *excitation critique.* — Dans le montage d'excitation, on ajoute à un champ statique de 1,1 gauss un champ transversal de 0,5 gauss tournant à la fréquence de 6,8 kHz, soit $\omega/\gamma = 1,6$ gauss; ainsi le champ efficace à la résonance $h_0$ vaut 0,7 gauss et se trouve être incliné de 45° par rapport à la direction du champ statique et de l'excitation longitudinale.

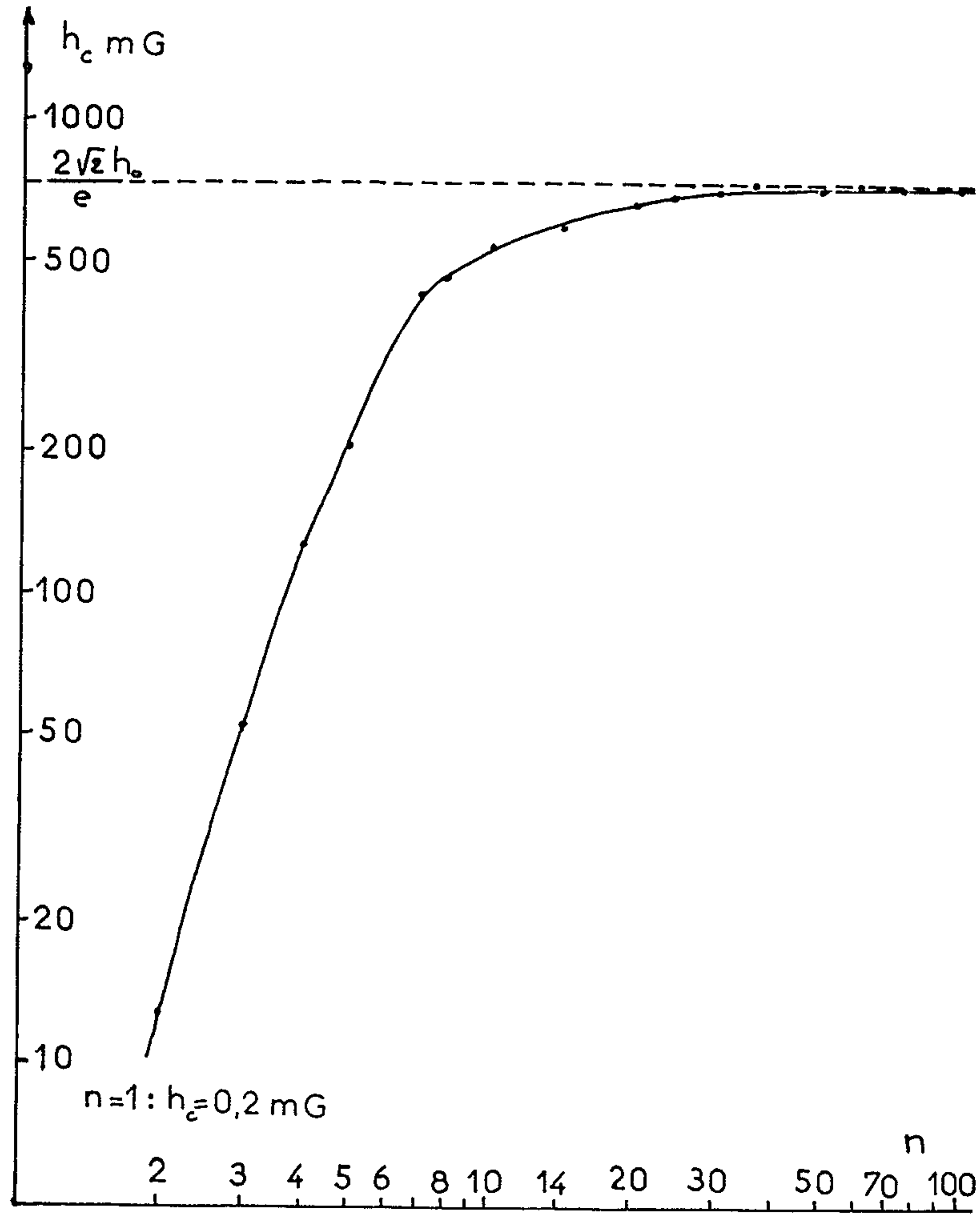



Fig. 4. — Transitions à $n$ quanta; variation avec $n$ de l'amplitude critique $h_c$ du champ excitateur rectiligne longitudinal de fréquence $f$ telle que $f_0 = nf$; pour de fortes valeurs de $n$ elle tend vers une limite $h_l$ vérifiant la relation : $h_l/2\sqrt{2} = h_0/e$, où $\gamma h_0 = 2\pi f_0$.

La fréquence de résonance dans le champ efficace $f_0 = (\gamma/2\pi)\, h_0$ est donc de 3 kHz; l'excitation est réalisée à la fréquence $f_0/n$ avec un champ rectiligne alternatif dont l'amplitude peut atteindre 1 gauss.

La fréquence d'excitation est tout d'abord prise égale à $f_0$ $(n = 1)$ et un balayage réalisé de part et d'autre de $h_0$.

Une diminution de $M_z$ est alors observée dans le deuxième système, où le signal peut s'annuler complètement (*fig.* 2); la diminution relative $\alpha$ peut caractériser l'induction de transitions dans le premier montage (*fig.* 3).

On remarque qu'avec l'amplitude $h_1$ du champ excitateur longitudinal, $\alpha$ varie très rapidement autour de 0,5 pour une valeur critique $h_c$. Dans le cas présent où $h_0$, champ efficace à la résonance, est incliné de 45° par rapport à la direction du champ statique et du champ excitateur, la valeur critique de $h_1$ est $h_c = 0{,}20$ mgauss.

*b. Application à l'observation de transitions à plusieurs quanta.* — Lorsque la fréquence d'excitation est $f_0/n$ on observe le même phénomène, mais le champ excitateur critique a les propriétés suivantes :

— il augmente très vite avec $n$ pour $n < 10$;

— il tend pour de plus fortes valeurs de $n$ vers une limite telle que si $h_l$ mesure son amplitude et si $h_0 = (2\pi/\gamma)\ f_0$, on ait $h_l/2\sqrt{2} = h_0/e$; ce résultat expérimental vérifie une théorie élémentaire sur laquelle nous nous proposons de revenir.

Lorsque $n$ varie jusqu'à 100, on obtient la courbe de la figure 4. Une étude plus détaillée de cette application du dispositif d'analyse fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) H. BENOIT et J. POMMIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3647.
(2) F. I. SKRIPOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 22, 1958, p. 988.
(3) S. WILKING, *Z. Physik*, 173, 1963, p. 490-508.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

RADIOACTIVITÉ. — *Possibilités d'une étude des dépôts actifs par la méthode ionographique.* Note (*) de M. **Louis Avan** et Mme **Ginette Gaillard**, présentée par M. Francis Perrin.

Exposition du principe des mesures de spectrométrie α effectuées par la méthode ionographique sur des atmosphères enrichies en émanations radioactives.

La photographie corpusculaire, associée à la technique des dépôts actifs, peut apporter de précieuses informations sur la teneur en émetteurs α naturels des atmosphères normales ou de certaines atmosphères particulières : galeries d'exploitation de minerais uranifères ou thorifères, zones d'émergence des eaux minérales ou des eaux de consommation courante.

L'émulsion nucléaire Ilford $G_5$, montée ou non sur un support de verre, repose sur un plateau métallique P porté à un potentiel négatif élevé (environ 2 500 V). Le champ électrique est parfaitement défini lorsque ce plateau-support constitue l'une des armatures d'un condensateur plan. Les ions radioactifs positivement chargés viennent alors se poser sur l'émulsion qui « inscrit » toutes les trajectoires des particules α et β issues des filiations radioactives. Nous nous limiterons à l'étude des spectres α.

Dans cette première phase expérimentale nous avons soigneusement éliminé l'action perturbatrice des poussières radioactives pour ne considérer que le processus d'évolution du dépôt actif.

Après l'activation (caractérisée par sa durée T et la valeur du potentiel V de captation) les émulsions peuvent :

*a.* soit être développées immédiatement (délai $\tau = 0$);

*b.* soit être conservées pendant une période $\tau$ plus ou moins longue (développement retardé).

La méthode de développement utilisée est toujours la méthode dite « isothermique » ([1]); l'expérience montre qu'elle conduit au minimum de fluctuations sur les parcours α.

Un développement immédiat favorise la contribution du dépôt actif à évolution rapide et contrarie l'intervention des fins de séries : RaC′, Po et Th (C + C′).

Par contre un développement retardé conduit à l'intégration de toutes les particules α émises pendant le temps $\tau$. Il faut noter que le processus d'enregistrement des trajectoires est « ouvert » dès le début de la période d'activation.

On peut enfin suivant les techniques traditionnelles provoquer la formation du dépôt actif non plus sur une émulsion, mais sur un support quelconque parfaitement poli reposant sur P :

lame d'or, de platine, d'argent ou de nickel;

lame de mica, quartz, etc.

Après une activation de durée T et un délai $\tau$ cette lame est mise en contact avec l'émulsion qui remplit alors la seule fonction de détecteur.

[Méthode autoradiographique illustrée par I. Curie ([2]) et H. Yagoda ([3])]. On élimine ainsi l'enregistrement $\alpha$ des émetteurs initiaux, pour renforcer l'action du RaC, RaC′, ThC, ThC′. Enfin un délai $\tau$ de l'ordre de quelques mois conduit dans le cas du radium, à l'étude du dépôt actif à évolution lente (radium B et polonium).

Les deux graphiques suivants représentent les dispositifs « radon » et « thoron » utilisés dans la mise au point de cette méthode, l'étude de son pouvoir de résolution, et la définition des meilleures conditions d'utilisation.

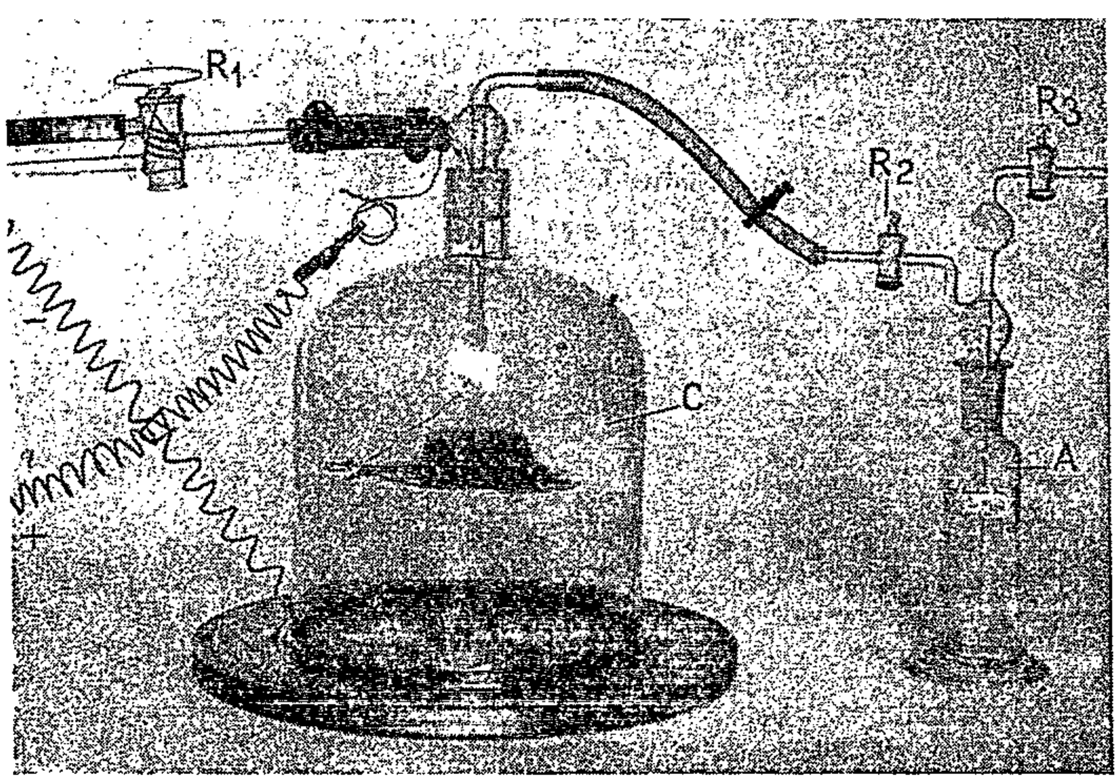



Fig. 1.

1. Étude du dépôt actif du radium. — Une solution de chlorure de baryum radifère, soigneusement calibrée, en équilibre radioactif Ra-Rn, constitue la source de radon. Les émulsions sont placées comme l'indique la figure 1 sur le plateau P.

1° *Cycle des opérations d'activation :*

*a.* $R_2$ et $R_3$ sont fermés $(\Phi)$. $R_1$ est ouvert $(\ominus)$; on établit le vide dans la cloche C dont le volume est très supérieur à celui de l'ampoule A;

*b.* $R_1$ $(\Phi)$, $R_3$ $(\Phi)$, $R_2$ $(\ominus)$ tout l'air de A est aspiré dans C;

*c.* $R_1$ $(\Phi)$, $R_2$ $(\Phi)$, $R_3$ $(\ominus)$ l'air atmosphérique barbote dans la solution radifère;

*d b.* $R_1$ $(\Phi)$, $R_3$ $(\Phi)$, $R_2$ $(\ominus)$ l'air de l'ampoule A est aspiré dans C. La répétition du cycle $(b + c)$ provoque l'évacuation du radon dissous dans la solution radifère vers la cellule d'activation;

*d.* on procède ensuite à l'activation par mise sous tension du dispositif.

2° *Résultats expérimentaux.* — Les graphiques 2 *a* et *b* représentent les spectres obtenus pour une durée d'activation T = 1 h et des développements immédiat ($\tau = 0$ : *fig.* 2*a*) et retardé ($\tau = 40$ h : *fig.* 2*b*).

L'ampoule contenait 50 ml d'une solution calibrée à $11{,}773 \cdot 10^{-10}$ Ci/ml.

Les points théoriques portés à la partie supérieure de ces graphiques sont déduits de la relation parcours-énergie de Lattès, Fowler et Cüer.

Les faibles dérives observées sont dues à l'influence du développement photographique. On observe la montée progressive du pic RaC′ et l'évolution du rapport RaC′/RaA :

$$\text{Rapport } r \text{ des aires} : \left\{\frac{\text{Ra C}'}{\text{Ra A}}\right\} \left\{ \begin{array}{ll} r = 0{,}72 \pm 0{,}07 & \text{pour} \quad \tau = 0, \\ r = 0{,}81 \pm 0{,}09 & \text{pour} \quad \tau = 40 \text{ h}. \end{array} \right.$$

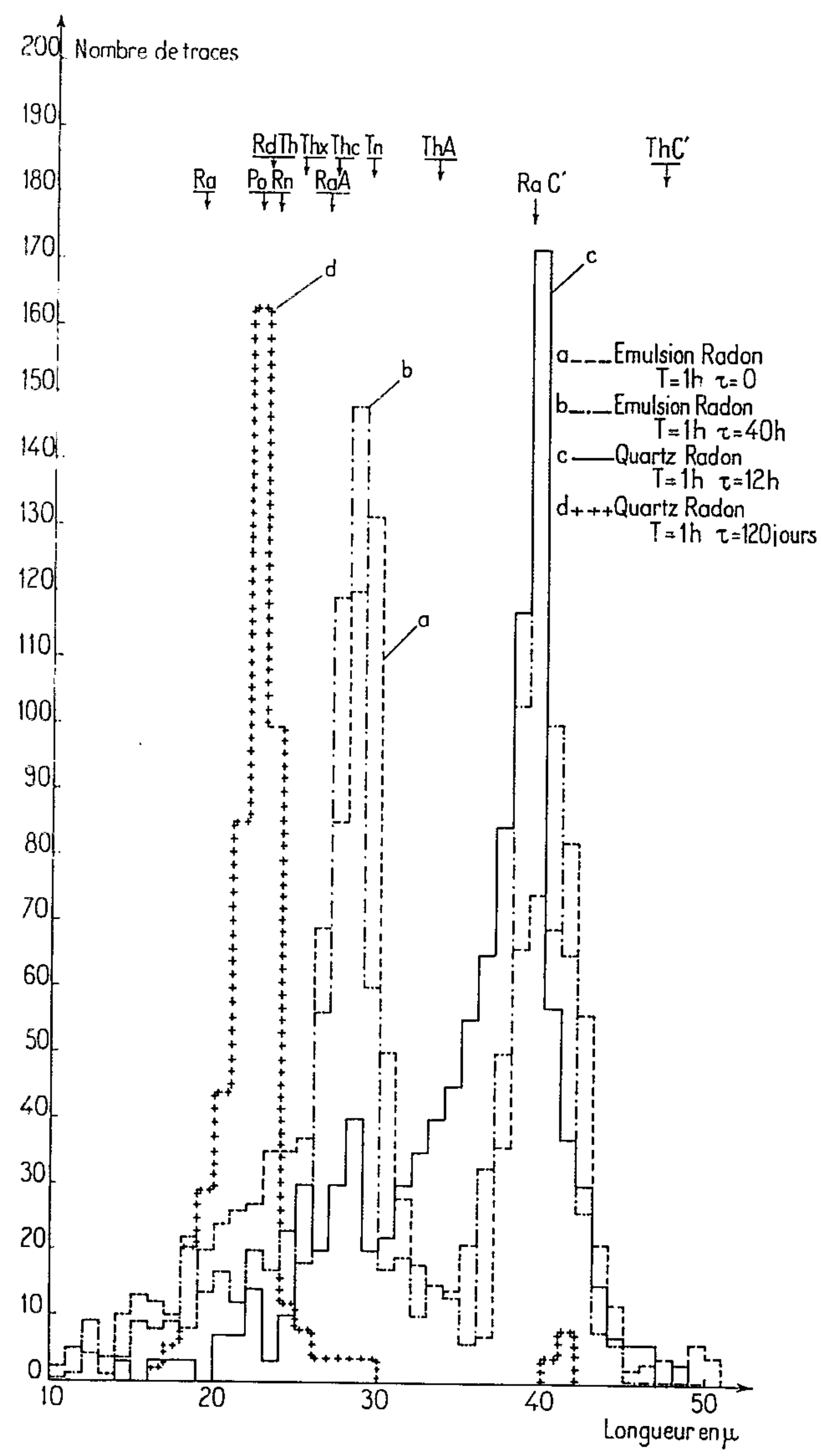



Fig. 2.

Les fluctuations indiquées correspondent à un écart-type. Le pouvoir de résolution est voisin de 7 % pour la raie du RaC′. Les trajectoires α ont été mesurées au photomicroscope Zeiss (oculaire périplan 10 X; objectif Ph. 3 Neofluar 100/1,30 à immersion; 1 division de l'échelle micrométrique = 0,5 μ).

Les trajectoires α inclinées par rapport à la surface des émulsions n'interviennent pas dans l'élaboration des spectres : on élimine ainsi

toute incertitude liée aux variations du facteur de contraction des émulsions à la suite du traitement photographique.

L'étude des spectres 2 *a* et *b* établit une contribution directe du radon qui est donc, pendant la période d'activation, partiellement adsorbé à la surface de l'émulsion. L'expérience montre que pour des conditions identiques de formation et d'évolution du dépôt actif (V, T et $\tau$ donnés) le nombre de trajectoires de RaC′ est proportionnel, dans la limite des fluctuations statistiques, à la teneur en radium de la solution de $BaCl_2$, d'où les possibilités d'application. Un délai $\tau$ prolongé rapproche de la condition d'équilibre RaA/RaC′ et favorise la réalisation d'une spectrométrie rapide, en augmentant le nombre de trajectoires $\alpha$ rapidement identifiables par leur grande longueur.

Enfin les figures 2*c* et *d* mettent en évidence les possibilités de la méthode photographique associée à la technique des dépôts actifs formés sur un support indépendant. Cette méthode « différentielle » élimine toute contribution du radium A, simplifie les mesures spectrométriques (pour $\tau$ = 12 h) et fait apparaître le spectre du polonium pour $\tau$ = 120 jours.

2. Étude du dépôt actif du thorium (⁴). — L'introduction du thoron dans la cellule d'activation doit être rapide (période de Tn : 55 s). Un petit ventilateur fait circuler l'air dans un tube de pyrex entouré d'une résistance chauffante. L'air s'enrichit en thoron par contact avec la matière productrice (sel de mésothorium). Un système réfrigérant refroidit l'air à sa sortie de la nacelle avant son arrivée dans la cellule C, tandis qu'un filtre élimine les poussières et les fragments de mésothorium. La circulation d'air est maintenue pendant toute la durée de l'activation.

Dans le cas d'un dépôt réalisé sur émulsion on observe, pour $\tau$ = 3h, une nette prédominance des $\alpha$ du ThA (pouvoir de résolution de 6 %).

La contribution des particules alpha du thorium C et du thorium C′ apparaît nettement pour $\tau \gtrsim$ 20 h avec une tendance vers l'équilibre [$\alpha$ThA/$\alpha$Th (C + C′) et un rapport ThC/Th (C + C′)] conforme au rapport de branchement théorique.

Le dépôt actif du thorium est réduit à 1 % en 3 jours. La méthode mixte (exemple : dépôt réalisé sur lame d'or, T = 1 h, $\tau$ = 14 h) supprime la contribution $\alpha$ du ThA et simplifie les mesures de spectres. Le pouvoir de résolution est bon sur les $\alpha$ du ThC′ (4 %).

Les deux méthodes décrites conduisent à des pouvoirs de résolution du même ordre et se complètent dans les applications pratiques.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(¹) C. Marguin, *Comptes rendus* (à paraître).

(²) I. Curie, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 790.

(³) H. Yagoda, *Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions*, J. Wiley and Sons, 1949.

(⁴) F. Merchez, *Diplôme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1961; J. L. Aynie, *Ibid.*

(*Laboratoire de Physique Nucléaire, Faculté des Sciences de Clermont.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de l'oxyde de nickel dissous dans divers solvants halogénés fondus entre* 670 *et* 1000°C. Note (*) de M. **Pierre Mergault** et Mme **Jeannine Banege-Nia-Pelvet**, présentée par M. Paul Pascal.

NiO oxyde le $CrF_3$ dissous dans NaCl fondu à 800°C ou dans le mélange NaCl-KCl à 50 % fondu à 670°C : on obtient $Cr_2O_3$ en proportion plus ou moins grande suivant la proportion de NiO ajoutée. NiO oxyde $CrF_3$ dissous dans KCl fondu à 776°C, pour donner ou bien $Cr_2O_3$ si $CrF_3$ est en excès, ou bien $Cr_2O_3$ et $NiCr_2O_4$ si NiO est en excès. De toute manière, il reste du NiO n'ayant pas réagi. Le résultat est le même si le solvant est LiF fondu à 870°C, à part que, si NiO est en excès, on ne retrouve pas de $Cr_2O_3$ libre dans le bain. $CrF_3$ est soluble dans KF fondu à 880°C, alors que NiO n'y est que très peu soluble. NiO ne réagit pas sur les solutions de $CrF_3$ dans KF et ne réagit pas non plus sur le $Cr_2O_3$ qui est dans ce bain.

1. Pour établir un radiogramme de poudre (méthode Debye-Scherrer) de référence du chromite de nickel, nous avons préparé ce corps par la méthode de Holgersson [1] : chauffage à 1000°C pendant 5 h d'un mélange équimoléculaire de sesquioxyde de chrome et d'oxyde de nickel auquel on ajoute du chlorure de potassium comme fondant. Les raies du radiogramme de la poudre obtenue sont bien celles qui sont déjà répertoriées [2].

2. *Chlorure de sodium fondu à* 801°C. — L'oxyde de nickel y est à peu près insoluble : il y a aussi une faible réduction de l'oxyde par le graphite du creuset comme cela a déjà été constaté ailleurs pour d'autres solvants et d'autres températures [[3], [4]]. La dissolution du fluorure de chrome trivalent a déjà été étudiée dans ce solvant [5]. Si l'on ajoute de l'oxyde de nickel à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu, on obtient un précipité de sesquioxyde de chrome d'autant plus abondant que la proportion d'oxyde de nickel est plus grande, mais il reste toujours de l'oxyde de nickel n'ayant pas réagi; cela montre que la réaction qu'on peut écrire

$$2CrF_3 + 3NiO \rightarrow Cr_2O_3 + 3NiF_2$$

est peu vive dans ce milieu et pour cette température. De toute manière, on n'obtient pas de chromite de nickel, alors que, dans les mêmes conditions, la magnésie et l'oxyde de zinc conduisent à la formation des chromites de magnésium et de zinc respectivement [6].

3. *Chlorure de potassium fondu à* 776°C. — L'oxyde de nickel y est aussi presque insoluble et la dissolution du fluorure de chrome dans ce solvant a déjà été étudiée [7]. Si l'on ajoute de l'oxyde de nickel à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de potassium fondu, on obtient des résultats différents suivant les proportions relatives de fluorure de chrome et d'oxyde de nickel :

— si le fluorure de chrome est en excès, on obtient de l'oxyde de chrome mais il reste de l'oxyde de nickel n'ayant pas réagi;

— si l'oxyde de nickel est en excès, on obtient du sesquioxyde de chrome et du chromite de nickel; il reste toujours de l'oxyde de nickel n'ayant pas réagi.

On en déduit ici, que si l'oxyde de nickel est très peu soluble dans le chlorure de potassium fondu, il y est quand même plus soluble que le sesquioxyde de chrome et, de plus, tout comme le fluorure de chrome, il est ionisé dans ce solvant. Le chromite de nickel s'étant formé, on en conclut ou bien que ce chromite est moins soluble que les oxydes de nickel et de chrome, ou bien que l'affinité des deux oxydes constituants est notable pour ce solvant et cette température. De toute manière, on vérifie ici le schéma réactionnel proposé par l'un de nous ([8]) et qui s'écrit ici :

$$2CrF_3 + 3NiO \rightarrow Cr_2O_3 + 3NiF_2,$$
$$Cr_2O_3 + NiO \rightarrow NiCr_2O_4.$$

4. *Mélange chlorure de sodium-chlorure de potassium à 50 % fondant à 670°C* ([9]). — La dissolution du fluorure de chrome dans ce solvant est tout à fait analogue à celles faites dans l'un ou l'autre des constituants de ce mélange : au moment de la dissolution, une petite partie du fluorure est oxydée en sesquioxyde de chrome. De même, l'oxyde de nickel se comporte dans ce mélange comme dans chacun des constituants du mélange. Si l'on ajoute de l'oxyde de nickel à une solution de fluorure de chrome dans le mélange, on constate qu'il se forme du sesquioxyde de chrome comme dans le cas où le solvant est le chlorure de sodium seul : les oxydes de chrome et de nickel coexistent dans le bain sans donner de chromite de nickel. Donc aussi bien dans le chlorure de sodium fondu que dans le mélange chlorure de sodium-chlorure de potassium à 50 %, NiO est peu soluble mais la partie soluble y est ionisée.

5. *Fluorure de lithium fondu à 870°C.* — Nous avons utilisé le fluorure de lithium électrolytiquement pur de la firme Merck. L'oxyde de nickel est très peu soluble dans le fluorure de lithium fondu et la dissolution du fluorure de chrome dans ce solvant a déjà été étudiée ([10]). Si l'on ajoute de l'oxyde de nickel à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu, on obtient des résultats différents suivant les proportions relatives de fluorure de chrome et d'oxyde de nickel :

— si le fluorure de chrome est en excès, on obtient un précipité d'oxyde de chrome mais il reste aussi de l'oxyde de nickel n'ayant pas réagi;

— si l'oxyde de nickel est en excès, on n'obtient que du chromite de nickel et il reste de l'oxyde de nickel n'ayant pas réagi.

Donc, bien que très peu soluble dans le fluorure de lithium fondu, l'oxyde de nickel y est plus soluble que le sesquioxyde de chrome. De plus, la partie d'oxyde de nickel soluble est au moins partiellement ionisée dans le solvant, tout comme le fluorure de chrome d'ailleurs. On met aussi en évidence, dans ce cas, les deux étapes du schéma réactionnel proposé plus haut (§ 3), schéma qui est encore valable ici.

6. *Fluorure de potassium fondu à* 880°C. — L'oxyde de nickel est très peu soluble dans ce solvant et une faible partie de l'oxyde est réduite en nickel par le graphite du creuset. Le fluorure de chrome trivalent est soluble dans le fluorure de potassium fondu de la même façon que dans le chlorure de sodium fondu [3] ou le fluorure de lithium fondu [10], par exemple : une faible partie du fluorure de chrome est oxydée au moment de la dissolution par l'oxygène de l'air en sesquioxyde de chrome. De plus, après dissolution du fluorure de chrome dans le fluorure de potassium fondu, puis après séparation à l'eau sur le bain refroidi, on retrouve les deux formes cristallines du fluorure de chrome hydraté déjà signalées [7].

Si l'on essaie de dissoudre de l'oxyde de nickel dans une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de potassium fondu, il n'y a pas de réaction de double-décomposition quelle que soit la proportion d'oxyde de nickel employée. De plus, l'oxyde de nickel ne réagit pas avec le sesquioxyde de chrome présent dans le bain.

7. *Conclusion.* — Dans le cas où le solvant est le chlorure de potassium ou le fluorure de lithium, nous avons mis en évidence les deux étapes du schéma réactionnel proposé pour expliquer la formation du sesquioxyde de chrome puis du chromite de nickel, comme dans le cas où le solvant est du fluorure de sodium fondu à 1000°C [4]. On remarque à ce propos que le chromite de nickel se forme très bien dans le fluorure de lithium à 870°C, moins bien dans le chlorure de potassium à 776°C, encore moins bien dans le fluorure de sodium à 1000°C, pas du tout dans le fluorure de potassium à 880°C ou dans le chlorure de sodium à 801°C : la température apparaît ainsi comme un facteur non essentiel; par contre, on voit bien l'action spécifique du solvant sur ces réactions, mais sans pouvoir attribuer un rôle particulier à l'anion ou au cation. Enfin, n'ayant pas eu de réaction entre l'oxyde de nickel et le fluorure de chrome dans le fluorure de potassium fondu, on montre ainsi que l'oxyde de nickel est moins soluble dans ce solvant que le sesquioxyde de chrome. C'est la première fois que nous trouvons un oxyde simple métallique tel que NiO qui soit moins soluble que le sesquioxyde de chrome dans un solvant halogéné fondu tel que le fluorure de potassium.

(*) Séance du 23 mars 1964.


(1) S. Holgersson, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 204, 1932, p. 382.
(2) *The Index to the X-Rays Powder Data File*, A. S. T. M., 1959.
(3) M. Rolin, *Thèse*, Paris, 1950.
(4) P. Mergault et P. Laizeau, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3403.
(5) P. Mergault et J. Martin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3060.
(6) P. Mergault et A. Pincet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 130.
(7) P. Mergault et J. C. Sacerdot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.
(8) P. Mergault, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1215.
(9) J. Timmermans, *The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions*, vol. 3.
(10) P. Mergault et R. Jacoud, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1637.


(*Laboratoire de Physique-Enseignement à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Valeurs des grandeurs thermodynamiques de la wüstite et de la magnétite solides.* Note (*) de MM. **Pierre Vallet**, **Claude Carel** et **Paul Raccah**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note récente [1] il a été indiqué que le potentiel chimique $\overline{G}'_i$ de l'oxygène d'une variété $i$ de *wüstite* solide (l'indice $i$ valant 1, 2 ou 3) dont la composition est représentée par la formule $FeO_x$, est donnée en calorie par mole d'oxygène par l'équation suivante, à la température absolue T :

$$\overline{G}'_i = 4{,}575\,[x(a_i + b_i T) + c_i + d_i T]. \quad (1)$$

Les constantes $a_i$, $b_i$, $c_i$ et $d_i$ ont été données récemment dans une autre Note [2] pour chacune des trois valeurs de $i$.

On en déduit l'entropie partielle molaire $\overline{S}'_i$ de l'oxygène (en cal/°K)

$$\overline{S}'_i = -4{,}575\,(b_i x + d_i). \quad (2)$$

Grâce à la relation de Gibbs-Duhem, on trouve aisément l'entropie partielle molaire $\overline{S}_i$ du fer de cette wüstite

$$\overline{S}_i = 4{,}575\, b_i \frac{x^2}{4} + s_i(T, P). \quad (3)$$

La fonction arbitraire $s_i(T, P)$ s'introduit lors de l'intégration de la relation de Gibbs-Duhem par rapport à $x$ seul, à température T et pression totale P constantes. Dans la suite, P est constante, égale à 1 atm. et n'interviendra pas.

De la même manière — on l'a rappelé dans la Note [1] — l'enthalpie partielle molaire $\overline{H}'_i$ d'une mole d'oxygène dans la wüstite $i$ vaut en calorie

$$\overline{H}'_i = 4{,}575\,(a_i x + c_i). \quad (4)$$

Grâce à la relation de Gibbs-Duhem, on peut en déduire l'enthalpie partielle molaire $\overline{H}_i$ du fer dans la wüstite $i$ en calorie par mole

$$\overline{H}_i = -4{,}575\, a_i \frac{x^2}{4} + h_i(T, P). \quad (5)$$

La fonction $h_i(T, P)$ s'introduit ici comme $s_i(T, P)$ dans l'expression de $\overline{S}_i$.

Il en résulte l'entropie $S_i$ et l'enthalpie $H_i$ d'une mole de wüstite $i$ solide de formule $FeO_x$

$$S_i = \overline{S}_i + \frac{x}{2}\overline{S}'_i = -4{,}575\left(b_i \frac{x^2}{4} + d_i \frac{x}{2}\right) + s_i(T, P), \quad (6)$$

$$H_i = \overline{H}_i + \frac{x}{2}\overline{H}'_i = 4{,}575\left(a_i \frac{x^2}{4} + c_i \frac{x}{2}\right) + h_i(T, P). \quad (7)$$

En utilisant l'enthalpie et l'entropie du fer solide et de l'oxygène gazeux données à diverses températures par J. F. Elliott et M. Gleiser [3] et l'équation de la frontière entre le fer et la wüstite [2], il est facile de calculer l'enthalpie et l'entropie de la wüstite $i$ en équilibre avec le fer à la température T pour la valeur $x_0^i$ correspondante [2]. L'équation utilisée est du type général suivant, Y désignant une grandeur extensive quelconque :

$$(8) \qquad Y_{FeO_{x_0^i}} = \frac{x_0^i}{2}(\Delta Y + Y_{O_2}) + Y_{Fe}.$$

Lorsque Y représente l'enthalpie,

$$Y = H \quad \text{et} \quad \Delta Y = \Delta H = -125\,035 \text{ cal}.$$

De même, quand Y désigne l'entropie,

$$Y = S \quad \text{et} \quad \Delta Y = \Delta S = -30,506 \text{ cal/°K}.$$

Lors du passage d'une wüstite à une autre, soit à température constante, soit à composition constante, contrairement à ce que nous attendions à cause des discontinuités importantes observées pour $\overline{H}'_i$, *il n'y a aucune discontinuité ni pour* $H_i$, *ni pour* $S_i$. Il en résulte que les trois fonctions $s_i(T, P)$, d'une part, et $h_i(T, P)$, d'autre part, ne diffèrent que par une constante d'une wüstite à l'autre. Elles sont faciles à déterminer à partir des résultats expérimentaux donnés antérieurement [2]. Le tableau II donne les valeurs numériques des deux fonctions $h_1(T, P)$ et $s_1(T, P)$ relatives à la wustite 1 pour diverses températures sous P = 1 atm. Pour la wüstite 2, on prendra

$$(9) \qquad h_2(T, P) = h_1(T, P) - 74\,040 \quad \text{et} \quad s_2(T, P) = s_1(T, P) - 50,60.$$

De même, pour la wüstite 3, on utilisera

$$(10) \qquad h_3(T, P) = h_1(T, P) - 105\,030 \quad \text{et} \quad s_3(T, P) = s_1(T, P) - 72,95.$$

Ce résultat très important confirme que le passage d'une wüstite à une autre est bien une transformation du second ordre comme le suggérait déjà la dilatométrie [1].

Le tableau I donne avec les notations récemment utilisées [2], les valeurs de $H_i$ et $S_i$ sur toutes les frontières stables du diagramme de la wüstite. On en déduit l'enthalpie et l'entropie de la magnétite dont la frontière avec les trois wüstites est déjà connue [2]. On utilise à cet effet l'équation générale de type suivant, selon les notations de l'équation (8)

$$(11) \qquad Y_{Fe_3O_4} = \frac{4 - 3x_1^i}{2}(\Delta Y + Y_{O_2}) + 3Y_{FeO_{x_1^i}}.$$

Lorsque Y désigne G,

$$\Delta Y = \Delta G = -153\,240 + 62,174\,T \text{ cal} \quad (^2).$$

Par suite, si Y représente H, $\Delta Y = -153\,240$ cal et si Y remplace S,

$$\Delta Y = \Delta S, \quad \text{avec} \quad \Delta S = -62,174 \text{ cal/°K}.$$

TABLEAU I.

*Valeurs de l'enthalpie H et de l'entropie S de la wüstite solide $FeO_x$ en fonction de la température et de la composition aux diverses frontières externes et internes.*

| | | Frontière fer-wüstite $i$. | | | | Première frontière interne. | | | Deuxième frontière interne. | | | Frontière wüstite-magnétite. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| θ (°C). | T (°K). | $x_0^i$. | $i$. | $H_i$. | $S_i$. | $x''$(T). | H. | S. | $x'$(T). | H. | S. | $x_1^i$. | $i$. | $H_i$. | $S_i$. |
| 1400 | 1673 | 1,0451 | 3 | −46 840 | 37,96 | 1,0481 | −47 040 | 37,91 | 1,0653 | −48 180 | 37,55 | 1,1972 | 1 | −56 000 | 35,22 |
| | | | | | | $x'$(T). | | | | | | | | | |
| 1350 | 1623 | 1,0455 | 2 | −47 680 | 37,47 | 1,0634 | −48 850 | 37,15 | – | – | – | 1,1880 | 1 | −56 320 | 34,94 |
| 1300 | 1573 | 1,0463 | 2 | −48 460 | 37,03 | 1,0600 | −49 350 | 36,79 | – | – | – | 1,1791 | 1 | −56 570 | 34,66 |
| 1250 | 1523 | 1,0473 | 2 | −49 170 | 36,61 | 1,0509 | −49 410 | 36,55 | – | – | – | 1,1703 | 1 | −56 750 | 34,40 |
| 1200 | 1473 | 1,0494 | 1 | −49 950 | 36,20 | – | – | – | – | – | – | 1,1618 | 1 | −56 930 | 34,17 |
| | | | | | | $x'$(T). | | | $x''$(T). | | | | | | |
| 1150 | 1423 | 1,0517 | 1 | −50 740 | 35,79 | 1,1045 | −54 180 | 34,81 | – | – | – | 1,1554 | 2 | −57 580 | 33,65 |
| 1100 | 1373 | 1,0539 | 1 | −51 530 | 35,35 | 1,0856 | −53 610 | 34,76 | – | – | – | 1,1512 | 2 | −57 990 | 33,34 |
| 1050 | 1323 | 1,0561 | 1 | −52 310 | 34,89 | 1,0804 | −53 910 | 34,44 | – | – | – | 1,1465 | 2 | −58 310 | 33,01 |
| 1000 | 1273 | 1,0583 | 1 | −53 090 | 34,43 | 1,0780 | −54 400 | 34,06 | 1,1172 | −56 990 | 33,26 | 1,1430 | 3 | −58 800 | 32,60 |
| 950 | 1223 | 1,0604 | 1 | −53 870 | 33,94 | 1,0765 | −54 940 | 33,64 | 1,1005 | −56 550 | 33,16 | 1,1394 | 3 | −59 250 | 32,18 |
| 900 | 1173 | 1,0624 | 1 | −54 740 | 33,34 | 1,0756 | −55 610 | 33,10 | 1,0921 | −56 650 | 32,77 | 1,1348 | 3 | −59 590 | 31,77 |
| 850 | 1123 | 1,0644 | 1 | −55 690 | 32,64 | 1,0750 | −56 390 | 32,44 | 1,0869 | −57 180 | 32,21 | 1,1296 | 3 | −60 110 | 31,23 |
| 800 | 1073 | 1,0664 | 1 | −56 680 | 31,88 | 1,0745 | −57 210 | 31,73 | 1,0835 | −57 810 | 31,56 | 1,1228 | 3 | −60 490 | 30,68 |
| 750 | 1023 | 1,0684 | 1 | −57 670 | 31,07 | 1,0741 | −58 040 | 30,97 | 1,0810 | −58 510 | 30,84 | 1,1140 | 3 | −60 740 | 30,12 |
| 700 | 973 | 1,0703 | 1 | −58 610 | 30,26 | 1,0738 | −58 840 | 30,20 | 1,0792 | −59 200 | 30,09 | 1,1022 | 3 | −60 750 | 29,61 |
| 650 | 923 | 1,0721 | 1 | −59 510 | 29,43 | 1,0736 | −59 610 | 29,40 | 1,0777 | −59 880 | 29,22 | 1,0853 | 3 | −60 390 | 29,17 |
| 617 | 890 | 1,0733 | 1 | −60 100 | 28,92 | – | – | – | – | – | – | 1,0733 | 1 | −60 100 | 28,92 |

*N. B.* — $x'$(T) sépare la wüstite 1 et la wüstite 2 tandis que $x''$(T) sépare la wüstite 2 et la wüstite 3.

Il devient alors facile de calculer les variations d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole de magnétite à partir de ses éléments.

Tous les résultats relatifs à la magnétite figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

| θ (°C). | T (°K). | $h_1$. | $s_1$. | $H_{Fe_3O_4}$. | $S_{Fe_3O_4}$. | $\Delta H^f_{Fe_3O_4}$. | $\Delta S^f_{Fe_3O_4}$. | $\Delta G^f_{Fe_3O_4}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1400 | 1673 | 83 230 | 67,11 | −197 010 | 105,76 | −257 340 | −82,99 | −118 490 |
| 1350 | 1623 | 82 420 | 66,68 | −200 000 | 104,86 | −257 700 | −82,30 | −124 130 |
| 1300 | 1573 | 81 700 | 66,25 | −202 760 | 103,97 | −258 070 | −81,72 | −129 530 |
| 1250 | 1523 | 81 030 | 65,84 | −205 320 | 103,11 | −258 470 | −81,16 | −134 870 |
| 1200 | 1473 | 80 380 | 65,46 | −207 770 | 102,34 | −258 770 | −80,48 | −140 220 |
| 1150 | 1423 | 79 760 | 65,10 | −211 230 | 100,68 | −260 070 | −80,67 | −145 290 |
| 1100 | 1373 | 79 120 | 64,70 | −213 480 | 99,66 | −260 170 | −80,14 | −150 140 |
| 1050 | 1323 | 78 480 | 64,28 | −215 980 | 98,57 | −260 520 | −79,63 | −155 170 |
| 1000 | 1273 | 77 840 | 63,86 | −217 950 | 97,26 | −260 340 | −79,32 | −159 370 |
| 950 | 1223 | 77 200 | 63,41 | −220 190 | 95,88 | −260 440 | −78,97 | −163 870 |
| 900 | 1173 | 76 470 | 62,85 | −222 370 | 94,52 | −260 200 | −78,32 | −168 330 |
| 850 | 1123 | 75 650 | 62,18 | −225 190 | 92,78 | −260 350 | −77,72 | −173 080 |
| 800 | 1073 | 74 790 | 61,46 | −227 960 | 90,95 | −260 350 | −77,02 | −177 710 |
| 750 | 1023 | 73 930 | 60,70 | −230 790 | 89,10 | −260 390 | −76,21 | −182 430 |
| 700 | 973 | 73 110 | 59,92 | −233 570 | 87,37 | −260 510 | −75,26 | −187 290 |
| 650 | 923 | 72 340 | 59,12 | −236 400 | 85,79 | −260 810 | −74,10 | −192 670 |
| 617 | 890 | 71 790 | 58,62 | −238 320 | 84,82 | −261 110 | −73,36 | −195 920 |

La température la plus basse des tableaux I et II, 617°C, est la valeur de la température du point de G. Chaudron au-dessous de laquelle les trois variétés de wüstite deviennent métastables ([2]).

Nous avons utilisé la formule $FeO_x$ et non la formule $Fe_yO$ parce que les propriétés thermodynamiques de l'oxygène uni au fer et ensuite celles de l'oxyde se sont exprimées plus simplement avec le paramètre $x = y^{-1}$.

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) C. CAREL et P. VALLET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3281.

([2]) P. VALLET et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.

([3]) J. F. ELLIOTT et M. GLEISER, *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison-Wesley Press Reading Mass., I, 1960.

(*Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique d'un complexe chlore-carbone.* Note (*) de MM. **Jean-Victor Zanchetta**, **André Marchand** et **Adolphe Pacault**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons décrit dans une Note précédente (1) l'influence d'un traitement au chlore sur la résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) d'un coke de brai. Afin de préciser la nature de cette action du chlore sur le carbone, nous avons étudié la variation thermique du paramagnétisme des différents échantillons du coke, traités ou non traités par le chlore gazeux.

*Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique* $\chi_p$. — Le coke de brai initial, qui n'a jamais été traité au-dessus de 1100°C, a une susceptibilité paramagnétique très faible, de l'ordre de $0,03.10^{-8}$ u. é. m. C. G. S. par gramme à 20°C. Nous avons vérifié que ce paramagnétisme suit la loi de Curie-Weiss (*fig.* 1). Nous avons ensuite étudié entre 77 et 600°K la variation thermique des susceptibilités paramagnétiques de tous les échantillons de coke traités au chlore entre 1100 et 1300°C (1).

Les courbes $\chi_p = f(1/T)$ illustrant cette variation thermique expérimentale ont toutes un aspect analogue. La figure 2 représente deux d'entre elles. L'évolution thermique du paramagnétisme ne suit pas la loi de Curie-Weiss, mais est au contraire très semblable au paramagnétisme des cokes graphités vers 1600 à 2 000°C (2).

Ces résultats peuvent s'interpréter de deux manières :

A. Le paramagnétisme créé par l'action du chlore serait dû à la modification du nombre de porteurs de charges libres présents dans le coke de brai. Cette interprétation implique que les différents niveaux électroniques $\pi$ des ensembles aromatiques du carbone forment une bande d'énergie. La susceptibilité paramagnétique $\chi_p$ est alors semblable à celle d'un gaz bidimentionnel de N électrons libres, et peut-être représentée par la relation

$$\chi_p = \frac{N\beta^2}{kT_0}\left(1 - e^{-\frac{T_0}{T}}\right) = \chi_{p_0}\left(1 - e^{-\frac{T_0}{T}}\right),$$

où $T_0$ est la température de dégénérescence du gaz et $\beta$ le magnéton de Bohr. On trouve ainsi $T_0 \# 400$°K. Le nombre N de porteurs de charges, indépendant de la température, est de l'ordre de $2,5.10^{19}$ par gramme pour un coke traité à 1200°C.

B. Le paramagnétisme serait dû à des centres localisés dont le nombre N varie en fonction de la température « ambiante ». Dans ce cas, N peut être calculé par la relation

$$N = \chi_p \frac{kT}{\beta^2},$$

(si $S = 1/2$ et $g = 2$ pour ces centres localisés). Nous avons représenté la variation thermique expérimentale de log N, tiré de la formule ci-dessus, sur la figure 3.

Si l'on considère qu'un nombre total $N_0$ de sites du carbone peuvent devenir paramagnétiques sous l'action du chlore, et que N d'entre eux sont effectivement paramagnétiques à la température T, la relation entre N et $N_0$ est fournie par la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} = \chi_p \frac{kT}{N_0 \beta^2} = AT\chi_p, \tag{1}$$

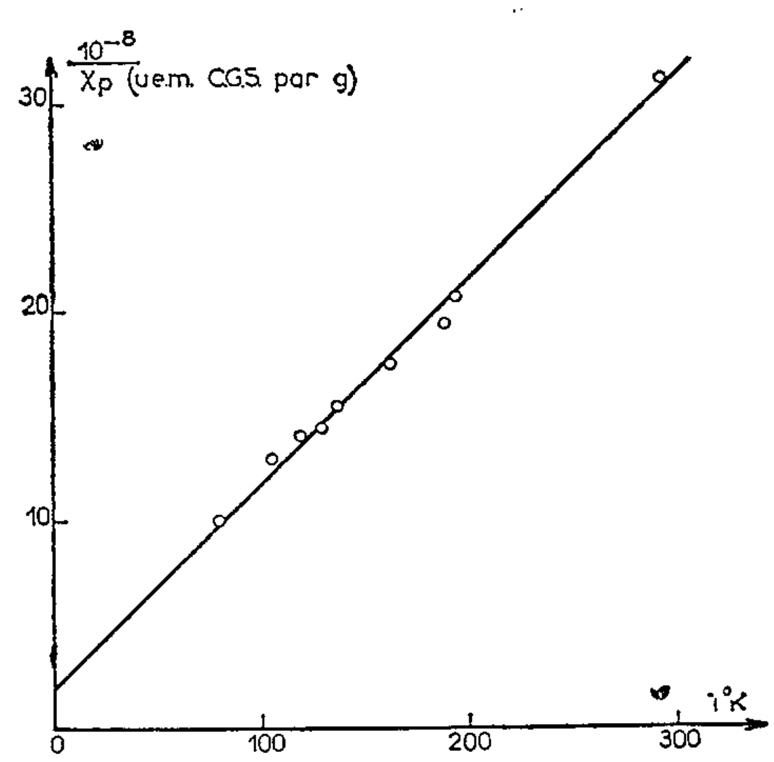



Fig. 1.

avec $A = k/\beta^2 N_0$, $\Delta E$ étant l'énergie séparant le niveau « paramagnétique » du niveau « diamagnétique ».

La valeur de $N_0/2$ peut être obtenue par extrapolation à température infinie de la courbe expérimentale $\log N = f(1/T)$. On constate que $N_0$ est de l'ordre de $4.10^{19}$ par gramme de carbone. Connaissant $N_0$ et par

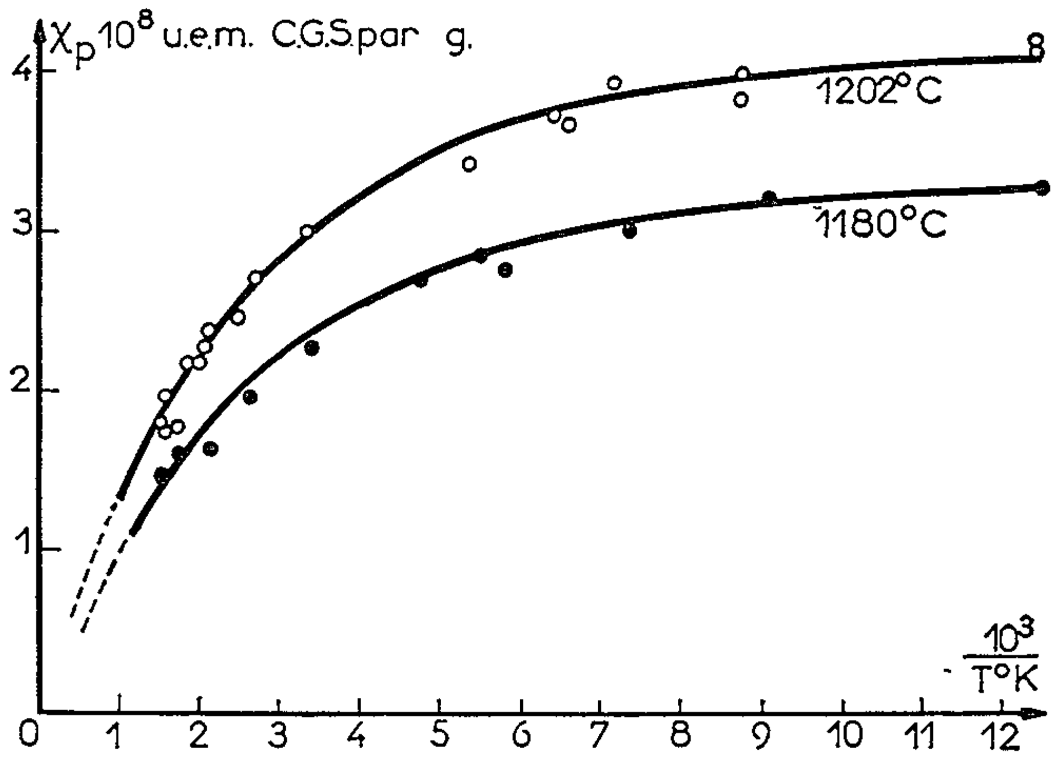



Fig. 2.

conséquent A, il est possible d'étudier la variation de $\log[(1/AT\chi_p) - 1]$ en fonction de $1/T$. La figure 3 montre que cette variation est représentée, compte tenu de la précision des mesures, par une droite passant par l'origine. On peut alors déterminer $\Delta E$ à partir de la relation (1). Il vient $\Delta E = 0{,}014$ eV pour tous les cokes étudiés ici.

*Discussion.* — Les deux interprétations proposées peuvent se ramener à deux images du phénomène assez voisines l'une de l'autre. Dans l'hypothèse où la délocalisation des électrons $\pi$ est suffisante pour que les niveaux énergétiques des ensembles aromatiques soient voisins et constituent une bande d'énergie continue, cette bande perd des électrons au profit des liaisons formées entre le carbone et le chlore. Il en résulte

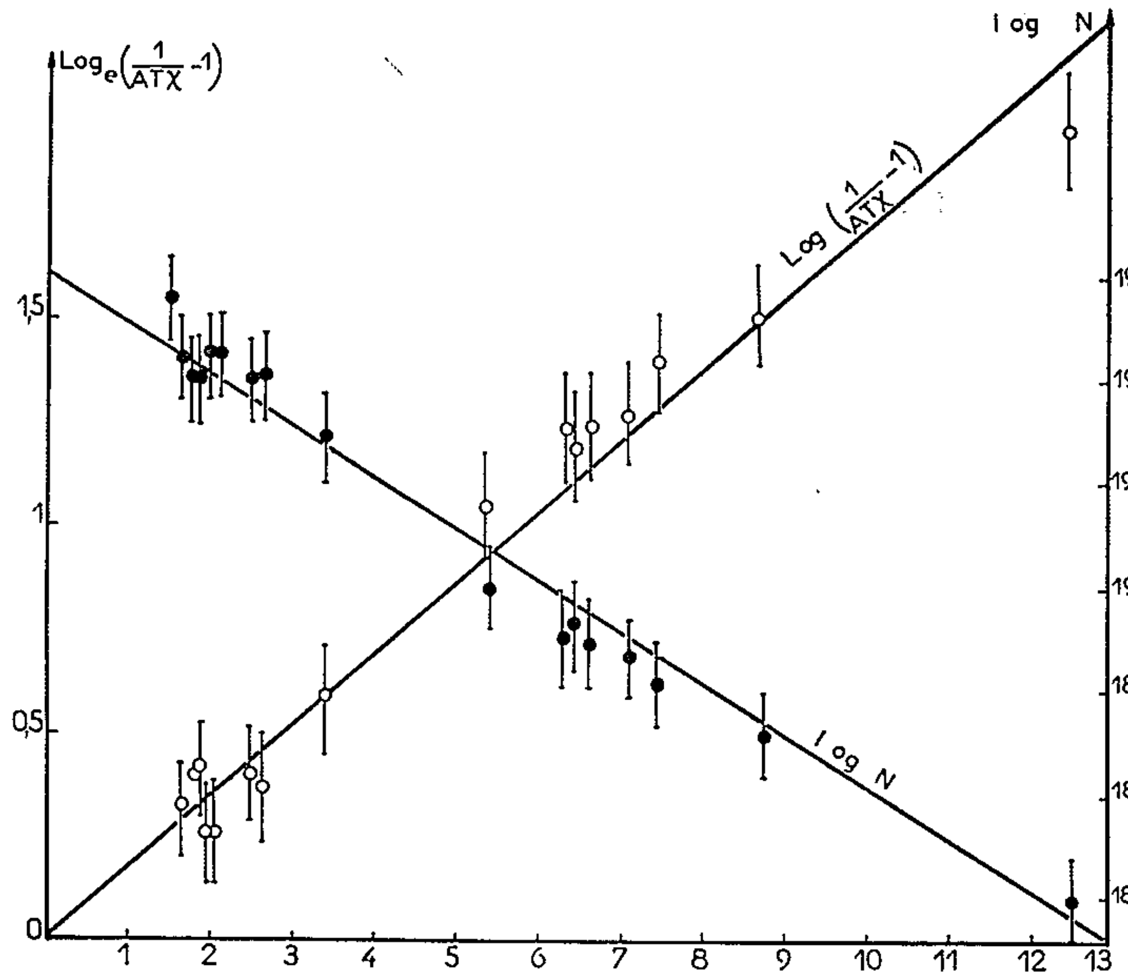



Fig. 3.

un abaissement du niveau de Fermi, et l'apparition d'un paramagnétisme suffisamment grand pour être décelable. Le nombre total de porteurs de charges reste alors indépendant de la température. La statistique de Fermi-Dirac rend compte des résultats expérimentaux relatifs à la variation thermique de $\chi_p$. Mais les valeurs de $T_0$ et de N qui ont été déterminées à partir de $\chi_p$ conduisent à une susceptibilité diamagnétique théorique de $-1{,}5.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. par gramme à température ordinaire, alors que la valeur expérimentale est de $-1.10^{-6}$.

La seconde interprétation repose sur l'hypothèse que les atomes de chlore créent des niveaux d'impureté au voisinage et légèrement au-dessus des plus hauts niveaux $\pi$ occupés. Dans ce cas la probabilité pour qu'un électron puisse passer des niveaux $\pi$ supérieurs aux niveaux d'impureté varie conformément à la statistique de Maxwell-Boltzmann. Ce raisonnement est encore valable si les « niveaux d'impureté » dus aux atomes

de chlore fixés aux ensembles aromatiques, ne sont plus discrets mais forment une bande d'énergie assez étroite pour que la statistique de Maxwell-Boltzmann reste une approximation satisfaisante de la statistique de Fermi-Dirac. Cette interprétation revient donc à attribuer le paramagnétisme observé à un transfert de charge analogue à ceux observés dans le cas des complexes carbures polynucléaires-halogènes ([3]); le chlore fixé à l'état monoatomique sur un ensemble de cycles aromatiques joue le rôle d'accepteur d'électrons. Nous avons affaire à des « complexes » diamagnétiques devenant paramagnétiques par transfert de charge du système aromatique au chlore. Le nombre de ces ensembles aromatiques, qui constituent le coke, est évidemment très inférieur au nombre d'atomes de carbone, ce qui expliquerait les valeurs très faibles de $N_0$ : un site paramagnétique pour 1000 atomes de carbone.

Il n'est d'ailleurs peut-être pas nécessaire de choisir entre ces deux interprétations, qui du reste conduisent sensiblement au même nombre de centres paramagnétiques, car les deux phénomènes décrits pourraient exister simultanément dans ces carbones fondamentalement hétérogènes.

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) J. V. Zanchetta, A. Marchand et A. Pacault, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3285.

([2]) A. Marchand et P. Delhaes, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3296.

([3]) L. S. Singer et K. Kommandeur, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 133.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur le comportement d'un acier inoxydable du type* Cr 18 %, Ni 13 %, Mo 2,5 %, *dans une solution saturée en chlorure de sodium et chlorure de potassium.* Note (*) de MM. **Jacques Pagetti** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solution saturée en chlorure de sodium et chlorure de potassium, utilisée dans l'industrie de la potasse, est particulièrement agressive. Nous avons étudié le comportement de différents aciers alliés, dans cette solution, et plus spécialement celui de l'alliage Cr 18 %, Ni 13 %, Mo 2,5 %. Les études ont été faites à la température ambiante et à 80°C, en utilisant différentes méthodes électrochimiques.

Les courbes potentiocinétiques, tracées en faisant varier de 1 V/h le potentiel imposé à l'échantillon, ne présentent pas de pic d'oxydation. Par contre, si l'on étudie l'évolution en fonction du temps de l'intensité qui traverse la cellule quand le potentiel auquel l'échantillon est soumis est maintenu à une valeur fixe (courbes chrono-potentiostatiques), on observe de nombreuses oscillations de l'intensité. L'augmentation de l'intensité qui correspond à une attaque du métal est suivie immédiatement par une diminution de l'intensité qui correspond à la formation d'un film protecteur sur le métal. La figure 1 est relative au cas où le potentiel de l'échantillon est de + 30 mV par rapport à l'électrode à hydrogène. Il semble que la présence de ces oscillations traduise une tendance du métal à la passivation dans le milieu considéré.

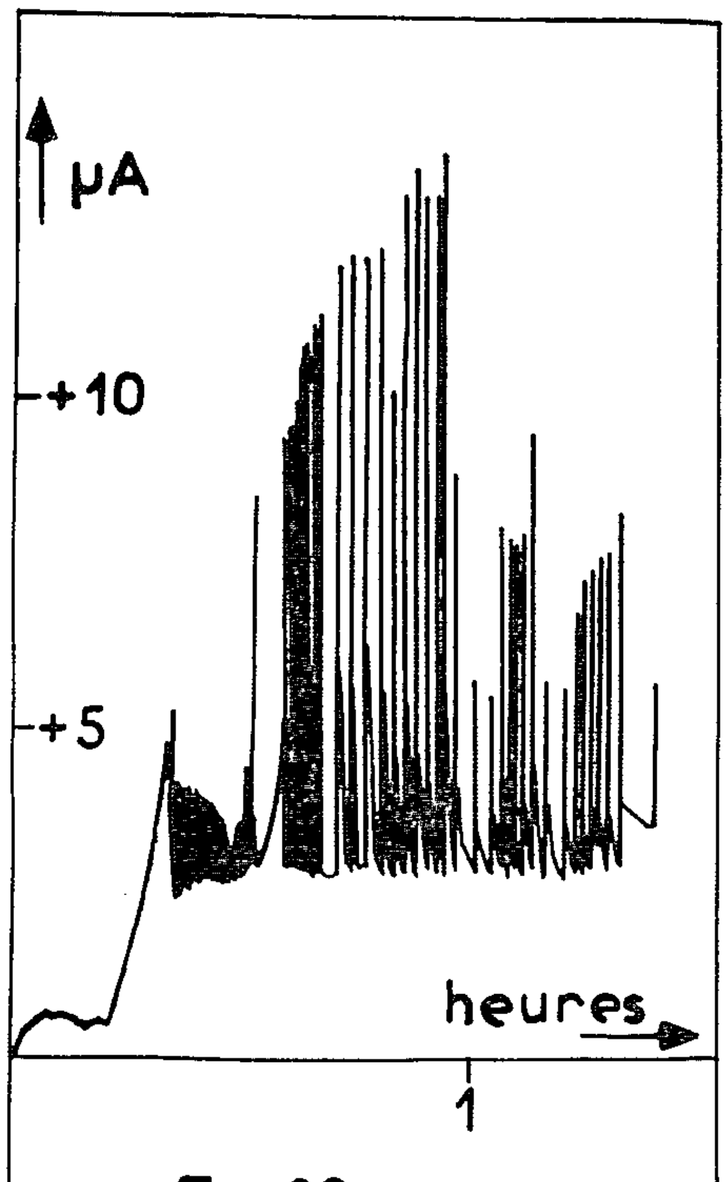



Fig. 1. — Courbe chronopotentiostatique. Potentiel imposé + 30 mV/$H_2$. $t = 20°C$.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons soumis les échantillons, placés à l'anode de la cellule, à des potentiels croissant de façon discontinue à partir du potentiel de dissolution. On attend que l'équilibre soit atteint avant d'élever de + 10 mV le potentiel imposé à l'échantillon, si bien que les réactions lentes peuvent se produire (courbes potentiostatiques).

La figure 2 montre la courbe enregistrée pour un essai à la température ambiante. On observe la présence d'un pic d'oxydation qui correspond à un potentiel de + 165 mV/$H_2$ suivi d'un palier sur lequel on remarque des oscilla-

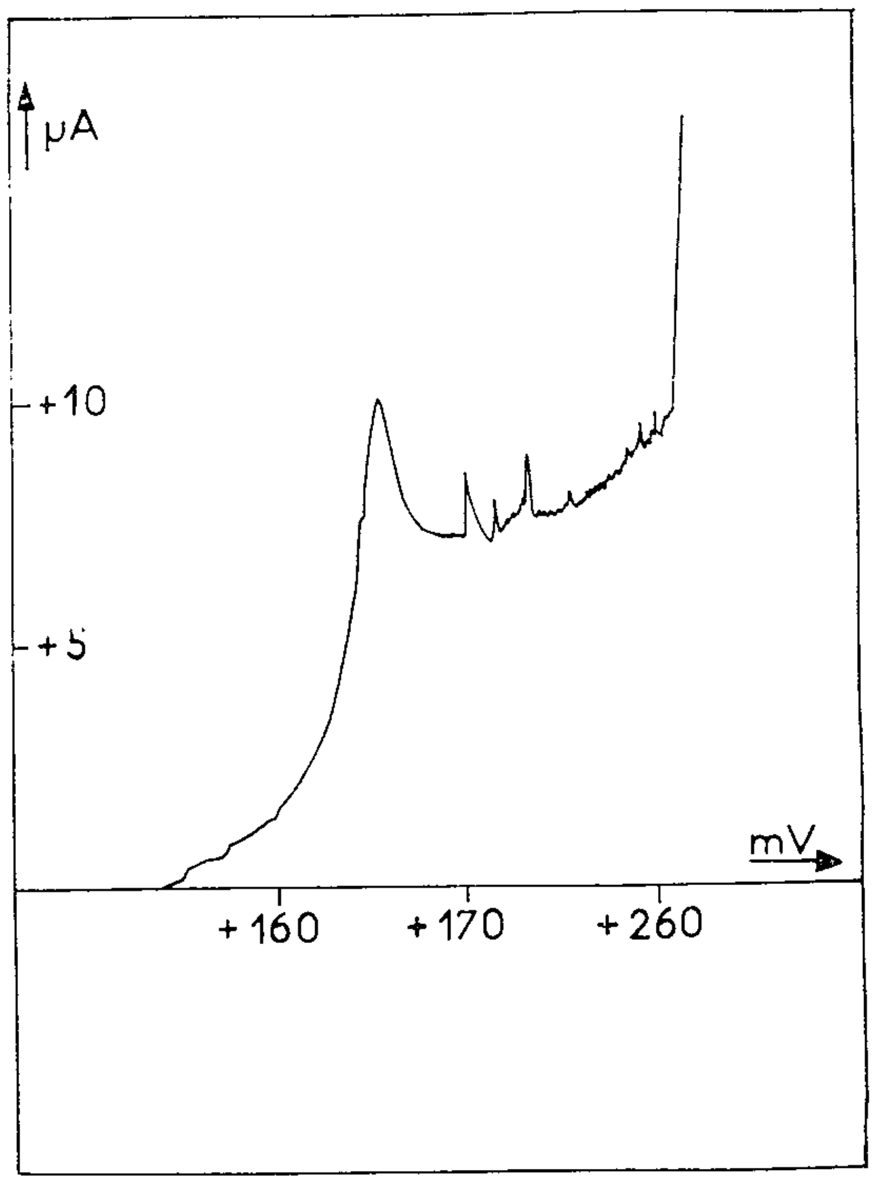



Fig. 2. — Courbe potentiostatique. $t$ = 20°C.

tions de l'intensité. Quand le potentiel de l'échantillon atteint + 250 mV/$H_2$, il y a rupture de la couche de passivation et augmentation très rapide de l'intensité. Si l'essai est effectué à + 80°C, la courbe potentiostatique ne présente plus de pic d'oxydation mais simplement de petites oscillations jusqu'à ce que l'échantillon atteigne le potentiel de rupture qui est de 100 mV/$H_2$.

Ces différents essais sont effectués en solution naturellement aérée. Si l'on fait passer un courant d'oxygène dans la solution, on n'observe pas de modifications sensibles dans l'aspect des courbes. Par contre, si l'on ajoute dans la solution quelques gouttes d'eau oxygénée, les courbes présentent à la température ordinaire, un très grand pic d'oxydation dont le maximum correspond à + 325 mV/$H_2$. Le palier de passivation est marqué par des oscillations de l'intensité et le potentiel de rupture n'est atteint que pour + 500 mV/$H_2$ (*fig.* 3). A 80°C, l'influence de l'eau oxygénée se manifeste par l'existence d'un domaine d'oscillations de l'intensité qui

se poursuit jusqu'au potentiel de + 250 mV/$H_2$ à partir duquel il y a rupture de la couche de passivation. Si l'on fait passer un courant d'azote dans la solution, pendant 24 h, il n'y a plus de pic d'oxydation à la température ambiante, et à 80°C, les oscillations de l'intensité n'existent plus.

Ces différents essais montrent donc que l'acier inoxydable du type Cr 18 %, Ni 13 %, Mo 2,5 %, est susceptible de se passiver dans une solution aérée, saturée en chlorure de sodium et chlorure de potassium. Cependant, la pellicule de passivation qui se forme sur le métal est très fragile et peut être

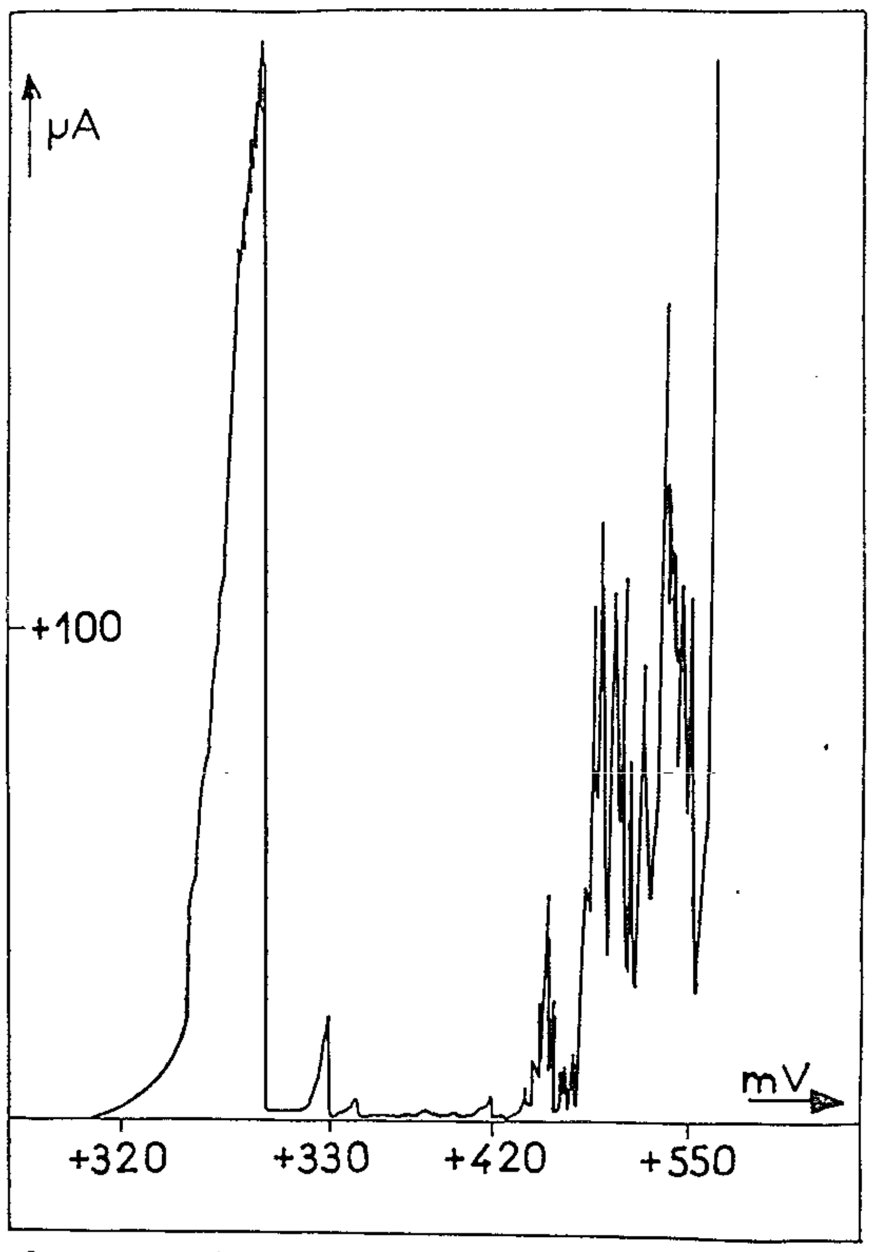



Fig. 3. — Courbe potentiostatique en présence d'eau oxygénée. $t$ = 20°C.

facilement détruite. La présence d'eau oxygénée favorise cette tendance à la passivation et repousse vers les valeurs plus positives le potentiel de rupture du film de passivation. Celui-ci est toujours très fragile ainsi que le montre l'existence d'oscillations de l'intensité sur le palier de la courbe.

Si l'oxygène atomique augmente la tendance à la passivation du métal, il ne faut pas en conclure que celui-ci résiste mieux, en l'absence de tout courant imposé, à l'action de la solution saturée en NaCl et KCl, en présence d'eau oxygénée. En effet, dans ce cas, on observe rapidement l'existence de piqûres de corrosion, qui n'apparaissent pas si la solution ne contient pas d'oxygène atomique. En l'absence de tout courant imposé, c'est donc l'action dépolarisante de l'oxygène atomique qui est prépondérante.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(*Laboratoire de Génie chimique de l'École Nationale Supérieure de Chimie,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Un pendule de torsion pour l'enregistrement en continu du frottement interne.* Note (*) de MM. **Antoine Salvi, Daniel Dautreppe** et **Emmanuel Friess**, transmise par M. Louis Néel.

Un pendule de torsion du type inversé est entretenu en oscillation à amplitude constante par un servomécanisme. L'oscillation mécanique module en fréquence deux oscillateurs. Un démodulateur transforme cette modulation en une tension proportionnelle à l'amplitude. Cette tension amplifiée alimente des bobines qui agissent sur deux aimants montés sur le volant d'inertie. Le gain de l'amplificateur est automatiquement ajusté par un signal d'erreur obtenu en comparant la tension d'entrée de l'amplificateur à une tension de référence.

La mesure classique du frottement interne par le décrément logarithmique des oscillations libres d'un pendule très basse fréquence est très longue et nécessite une stabilisation de la température.

L'appareil réalisé permet une mesure en continu de l'énergie nécessaire à l'entretien pendant une montée régulière de température [1]. Le pendule est du type inversé (*fig.* 1); le fil échantillon est fixé rigidement à sa partie inférieure tandis que sa partie supérieure est reliée à un tube T en acier inoxydable sur lequel est monté le volant d'inertie I. Sur ce volant sont fixés deux aimants permanents M soumis au champ magnétique de deux bobines $B_1$ et $B_2$. Un four en cuivre G permet une montée linéaire de température. L'ensemble est mis sous une basse pression d'hydrogène (de l'ordre de 0,1 mm de mercure) limitant le gradient thermique le long du fil à 1°C maximum. Le volant d'inertie a la forme d'une croix (*fig.* 2) dont les bras portent des plaques formant des capacités avec des armatures fixes. Les capacités $C_1$ et $C'_1$ sont en parallèle sur le circuit LC d'un oscillateur et les capacités $C_2$ et $C'_2$ sont en parallèle sur le circuit LC d'un autre oscillateur. Ces deux oscillateurs sont complètement indépendants mais réglés à la même fréquence F = 1,65 kHz quand le pendule est au repos. Lors de l'oscillation, par variation de la surface des capacités, la fréquence d'un des oscillateurs croît pendant qu'en même temps la fréquence de l'autre décroît. L'amplitude d'oscillation $\theta = \theta_m \cos \omega t$ étant suffisamment petite, la variation de fréquence $\Delta F = \Delta F_m \cos \omega t$ lui est proportionnelle. Les deux oscillateurs (1, *fig.* 2) ayant les fréquences respectives $F + \Delta F$ et $F - \Delta F$ attaquent symétriquement un démodulateur (2) en B et B' (2, *fig.* 2) constitué des parties suivantes :

2.1. une référence de fréquence $F_0 = 1{,}85$ kHz produite à l'aide d'un quartz;

2.2. deux changeurs de fréquence indépendants qui fournissent en C et C' deux signaux de fréquences respectives $F_0 - F - \Delta F$ et $F_0 - F + \Delta F$;

2.3. deux circuits indépendants effectuant la mise en forme et la détection des signaux précédents de telle sorte qu'aux sorties E et E' on obtienne des tensions respectivement proportionnelles à $(F_0 - F - \Delta F)^{-1}$ et $(F_0 - F + \Delta F)^{-1}$.

Les signaux précédents attaquent symétriquement un amplificateur (4, *fig.* 2) où leur différence est amplifiée. Dans la mesure où $\Delta F \ll F_0 - F$ on obtient après deux étages d'amplification une tension proportionnelle à $\Delta F$ (entre les points F et F', *fig.* 2). La régulation (3, *fig.* 2) s'obtient en comparant la tension précédente redressée à une tension de référence : le signal d'erreur commande en G le gain du dernier étage d'amplification. Les bobines $B_1$ et $B_2$ (*fig.* 1) sont alimentées par la tension de sortie dont la phase est correctement ajustée dans l'amplificateur.

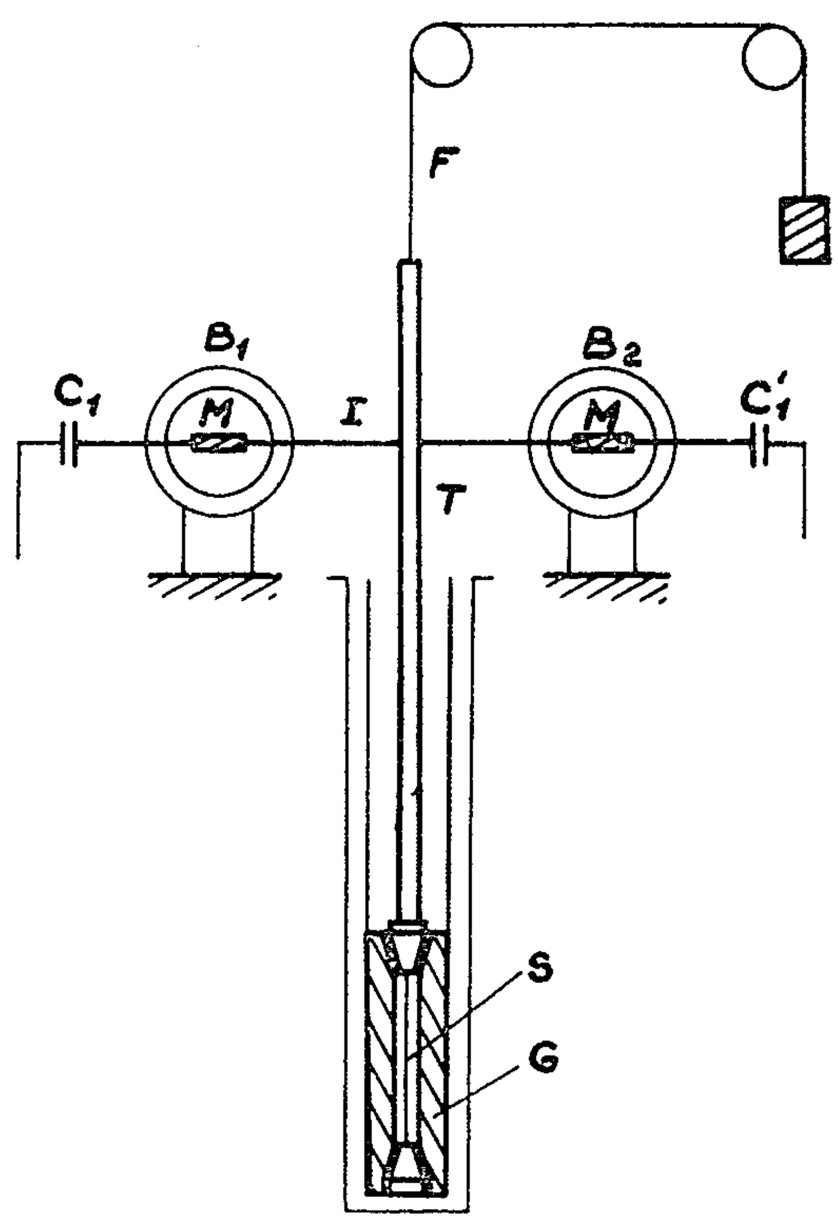



Fig. 1. — Schéma du pendule de torsion inversé.

L'amplitude d'oscillation étant ainsi maintenue constante le gain de l'amplificateur est proportionnel à $Q^{-1}$. Mais il est plus facile d'enregistrer la tension de sortie redressée que le gain; toutefois cette tension est proportionnelle au produit du gain G par l'amplitude $\theta_m$ et comme $\theta_m$ est constant, mais en valeur moyenne seulement, il en résulte une fluctuation, nécessaire d'ailleurs, pour la régulation. Cette fluctuation a été supprimée au premier ordre dans la partie 5 (*fig.* 2) où est réalisée une sorte d'opposition entre la tension de sortie redressée et la tension de commande du gain de l'amplificateur. Ces deux tensions varient dans le même sens quand l'amplitude a tendance à croître ou décroître, mais varient en sens inverse quand $Q^{-1}$ croît ou décroît.

Sur la figure 1 de la Note ([3]) on peut voir le résultat d'un enregistrement effectué au cours d'une étude du fer de fusion de zone irradié aux neutrons

à 78°K. La montée linéaire de température s'effectue à 180 deg/h et les pics $I_a$ et $I_b$ s'annihilent pendant cette montée. Il semble donc pratiquement impossible de les détecter par la méthode classique de mesure du décrément logarithmique des oscillations libres. D'autre part, l'étude complète de ces phénomènes nécessite de nombreuses mesures dont la durée est considérable avec la méthode antérieure.

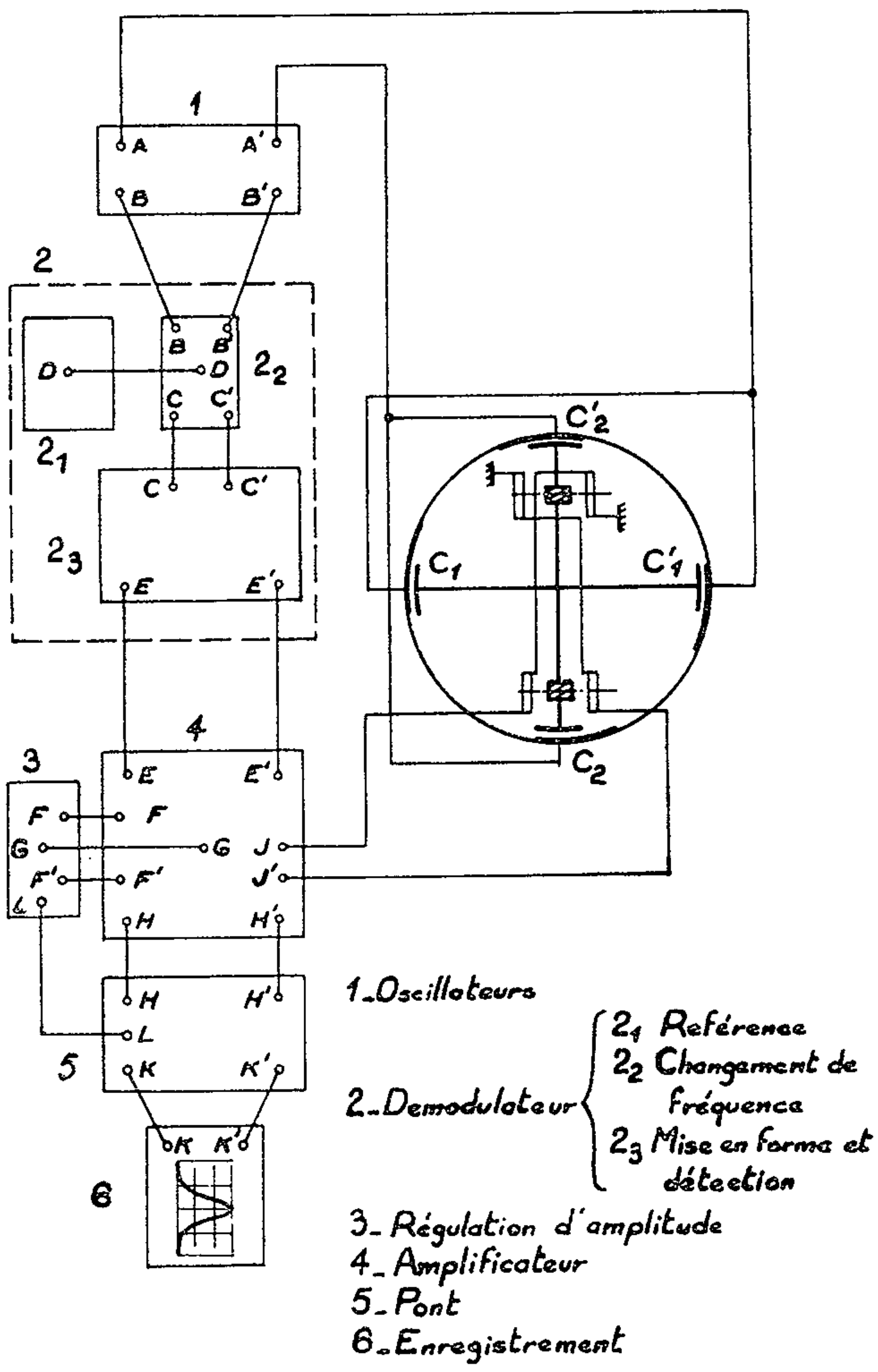



Fig. 2. — Schéma du dispositif d'entretien électronique.

(*) Séance du 6 avril 1964.

([1]) A. Salvi, D. Dautreppe et E. Friess, Brevet C. E. A. n° PV-936.466 du 29 mai 1963.

([2]) A. Salvi, Brevet C. E. A. n° 1.303.504 du 12 juillet 1961.

([3]) D. Dautreppe, V. Hivert, P. Moser et A. Salvi, *Comptes rendus* (à paraître).

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la détermination de la constante d'acidité des acides cellulose-glycoliques.* Note (*) de Mme **Marguerite Rinaudo-Duhem**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé des acides cellulose-glycoliques à différents taux de substitution (D. S.) par passage de solutions aqueuses de leurs sels de sodium techniques sur résines échangeuses d'ions.

Avec Kern [1], nous admettons que le degré de polymérisation aux grandes dilutions des solutions que nous avons étudiées, n'a pas d'influence sur l'activité ionique. Dans la solution aqueuse, il existe des anions polymères et des ions $H^+$ dont la mobilité dans un champ électrique n'est pas influencée par le réseau très étendu que forment les chaînes moléculaires. En raison du grand volume moléculaire des acides et de leur hydratation, l'interaction entre groupes substitués et les répulsions électrostatiques commencent à grande dilution.

Les sels de sodium se comportent comme des électrolytes forts; les acides sont des électrolytes faibles. Nous exposerons ici les résultats de nos mesures conductimétriques et potentiométriques en vue de la détermination des constantes d'acidité.

Conductimétrie. — *a. Dilution.* — Nous avons opéré par dilution des solutions d'acide et tracé les courbes $\Lambda = f(\sqrt{C})$, $\Lambda$, conductivités équivalentes; C, concentrations exprimées en équivalents par litre, déterminées par dosage conductimétrique et inférieures à $2.10^{-2}$ équiv.$l^{-1}$.

Nous calculons la constante d'équilibre par la relation

$$K = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda'(\Lambda' - \Lambda)}, \tag{1}$$

$\Lambda'$, conductivité équivalente de l'acide supposé totalement dissocié, à la concentration ionique $\alpha C$, avec $\alpha = \Lambda/\Lambda'$; $\Lambda'$ se déduit de la loi d'additivité de Kohlrausch :

$$\Lambda'_{AH} = \Lambda_{HCl} + \Lambda_{ANa} - \Lambda_{NaCl},$$

AH étant l'acide polymère; ANa le sel de sodium correspondant; $\Lambda$ les conductivités équivalentes des électrolytes aux concentrations ioniques de l'acide AH.

*b. Dosage conductimétrique.* — X étant le nombre d'équivalents de soude ajoutés, le dosage donne une courbe qui passe par un minimum pour une valeur $X_0$; on peut établir la relation

$$X_0^2 = \frac{\Lambda_{H^+} K C_0}{\Lambda_{A^-} + \Lambda_{Na^+}} \# \frac{\Lambda_{0_{H^+}} K C_0}{\Lambda_{0_{A^+}} \Lambda_{0_{Na^+}}}, \tag{2}$$

$C_0$, concentration initiale en acide;

$\Lambda_{0_A}$, conductivité équivalente limite de l'anion polymère, calculée à partir de $\Lambda_{0_{ANa}}$ ; sa valeur est 30 $\Omega^{-1}$ équiv$^{-1}$.cm$^2$ pour D. S. = 0,55.

Potentiométrie. — Nous avons examiné les travaux de Kern sur l'acide polyacrylique [1] repris par Kagawa pour les acides cellulose-glycoliques [2]. Il s'agit d'études relatives au dosage de ces acides par la soude et la variable envisagée est $\alpha'$, degré de titrage, correspondant au rapport des taux de carboxyles saponifiés et libres.

On représente généralement la constante de dissociation par une fonction à deux coefficients arbitraires $K_a$ et $m$, telle que

$$K = K_a\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^m, \tag{3}$$

l'équilibre de dissociation permet aussi d'écrire, selon Kagawa [2] :

$$k = a_{H^+}\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{a_{H^+}^2}{C(1-\alpha)} = k_a\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^n. \tag{4}$$

Ces deux relations donnent les mêmes valeurs pour un acide cellulose-glycolique, en opérant par dilution, mais en aucun cas, on ne peut se servir de la relation (4), au cours du dosage; on n'obtient pas la constante intrinsèque de l'acide, mais la constante à la dilution envisagée, en prenant la valeur correspondante à $\alpha' = 0$.

Différents auteurs [3] ont déterminé les constantes d'acidité en présence de sels. Les résultats ne peuvent être valables du fait des changements de force ionique.

Nous déterminons les constantes d'acidité pour un potentiel de surface nul de la chaîne moléculaire, c'est-à-dire pour $\alpha = 0$. Considérons $n$ sites non indépendants; l'interférence entre les substituants est exprimée par une fonction $\Phi(\alpha)$ qui s'annule pour $\alpha = 0$ [4] et

$$pK_0 + \Phi(\alpha) = \text{pH} + \log\frac{1-\alpha}{\alpha} = pK(\alpha). \tag{5}$$

Pour chaque dilution, nous mesurons le pH, puis nous calculons $\log(1-\alpha)/\alpha$ qui permet de déterminer $pK(\alpha)$. Les valeurs sont portées sur un graphique en fonction de $\alpha$; l'extrapolation pour $\alpha = 0$ donne $pK_0$.

La fonction est représentée par une droite, ce qui signifierait que la chaîne cellulosique reste étirée. La valeur du $pK$ des acides est donc fonction de $\alpha$ et du D. S.; la pente des droites $pK(\alpha)$ est en relation avec le D. S.

Nos résultats expérimentaux montrent une très bonne concordance des méthodes considérées ci-dessus; par exemple, à 20°C, pour un acide cellulose aglycolique de D. S. 0,55.

| | Méthodes. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Dosage conducti-métrique. | Conducti-métrie. | Potentio-métrie. | $pK_a$. |
| $pK_0$ | 3,5 | 3,45 | 3,44 | 4,05 |

Pour d'autres acides, voici les valeurs de $pK_0$ trouvées par potentiométrie :

| | | | |
|---|---|---|---|
| D. S. | 0,55 | 0,65 | 0,72 |
| $pK_0$ | 3,44 | 3,65 | 4,20 |

L'interprétation de ces variations peut être la suivante : puisque la constante d'acidité diminue lorsque le D. S. augmente, les répulsions ioniques augmentent; le haut polymère se comporte comme un polyacide et il y a effet inductif entre les substituants à travers le cycle anhydroglucosidique, ainsi qu'un effet de champ, à travers le milieu, entre les différentes chaînes. L'extrapolation des valeurs de K pour $\alpha = 0$ est théorique, mais elle donne cependant un critère qui définit bien l'acide. Les deux grandeurs qui renseignent sur les variations de la constante sont donc le $pK_0$ et la pente de la droite, ou l'allure de la courbe représentant la fonction $pK(\alpha)$.

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) KERN, *Z. Physik Chem.*, A, 181, 1938, p. 249-282.
([2]) I. KAGAWA et K. KATSUURA, *J. Polym. Sc.*, 7, n° 1, 1950, p. 89-95.
([3]) D. T. F. PALS et J. J. HERMANS, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1952, p. 513-520.
([4]) CH. TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley and Sons, New York, 1961.

(*Laboratoire de Chimie papetière, Faculté des Sciences de Grenoble, École Française de Papeterie, 44, avenue Félix-Viollet.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réactions de métallation et de greffage sur la chaîne de poly-p-bromostyrène.* Note (*) de MM. **Anastasios Dondos** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre de notre étude du greffage par initiation carbanionique [1] nous avons cherché à utiliser le poly-*p*-bromostyrène comme squelette polymérique pour la préparation de copolymères greffés. La publication récente, par Greber et coll. [2] de résultats analogues aux nôtres, mais portant sur le poly-*p*-chlorostyrène, nous a incités à exposer les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici.

Pour obtenir un copolymère greffé dont le squelette soit constitué par une chaîne de poly-*p*-bromostyrène il convient de métaller certains noyaux benzéniques et d'utiliser ensuite les sites organométalliques ainsi créés comme promoteurs pour la polymérisation d'un monomère adéquat. Nous examinerons donc successivement la réaction de métallation et le processus de greffage sur le poly-*p*-bromostyrène.

La métallation de motifs *p*-bromostyrène a été réalisée en 1959 presque simultanément par D. Braun [3] et par B. Houel [4], à l'aide de butyllithium. Ces auteurs ont déterminé les conditions expérimentales optimales pour que le rendement de la réaction de métallation soit élevé et que les réactions parasites de type Würtz-Fittig, qui conduisent à la formation de pontages, soient réduites au minimum.

La nécessité d'opérer en milieu tétrahydrofuranne nous a conduits à choisir un autre agent de métallation très puissant : le naphtalène-sodium. Ce complexe, bien connu comme initiateur de polymérisation [5], a été utilisé par Normant et Angelo [6] pour la métallation de nombreux composés organiques à hydrogène mobile. En pareil cas le naphtalène participe à la réaction où il joue le rôle d'un oxydant.

$$2\,(R_1R_2R_3)C{-}H + 2\,(\text{Napht})^-\,Na^+ \rightarrow 2\,(R_1R_2R_3)C{-}Na + \left\{\begin{array}{l}\text{Naphtalène}\\ \text{Di-H-naphtalène}\end{array}\right.$$

Dans le cas de dérivés halogénés, en revanche, la réaction ne doit pas faire intervenir le naphtalène et l'utilisation de ce complexe équivaut à l'emploi de sodium très finement dispersé

$$(R_1R_2R_3)C{-}Br + 2\,(\text{Napht})^-\,Na^+ \rightarrow (R_1R_2R_3)C{-}Na + \left\{\begin{array}{l}\text{Na Br}\\ 2\ \text{Naphtalène}\end{array}\right.$$

Dès que certains motifs monomères ont été métallés la réaction de Fittig, qui conduit à des pontages intra-ou intermoléculaires, peut intervenir. Seuls les couplages intermoléculaires sont aisément décelables. Il suffit en effet de comparer la valeur de la masse moléculaire du polymère initial

avec celle du produit obtenu après métallation et désactivation protonique subséquente. Nous avons cherché à éviter ces réactions parasites dans toute la mesure du possible. Les réactions de métallation ont été effectuées à basse température (— 78°C) et à grande dilution (1 à 2 %). Dans la plupart des cas nous avons limité à 5 ou 10 % le taux de métallation, et certains de nos essais ont été effectués non sur le poly-*p*-bromostyrène mais sur des copolymères styrène-*p*-bromostyrène (n° 1075). Enfin le naphtalène-lithium a remplacé le naphtalène-sodium pour le produit n° 1171. Au cours de cette métallation nous n'avons pas observé la réaction de pontage.

Nos essais nous ont conduits à préconiser le mode opératoire suivant : A une solution de poly-*p*-bromostyrène (ou de copolymère) dans le tétrahydrofuranne, refroidie à — 78°C, on ajoute goutte à goutte, sous forte agitation et en atmosphère inerte une quantité calculée de solution N ou N/10 de naphtalène-sodium. Les premières gouttes de complexe se décolorent à leur arrivée dans la solution du polymère, ce qui est dû à la présence de traces d'impuretés donneuses de protons. Puis la solution se colore en rouge violet et cette couleur va en s'approfondissant tant que dure l'addition de naphtalène-sodium.

Une partie de la solution rouge violette de polybromostyrène métallé est prélevée et traitée par du méthanol (ou du $CO_2$). Le polymère est ensuite précipité, lavé et séché, puis sa composition est déterminée par analyse élémentaire et sa masse par diffusion de la lumière.

Le reste de la solution, maintenu à — 78°C et en atmosphère inerte, sert de promoteur polyfonctionnel, pour la polymérisation de monomères adéquats. Le styrène ou le méthacrylate de méthyle ont été utilisés dans la plupart des cas. Le monomère, contenu dans une ampoule à brome, est introduit progressivement sous forte agitation. La polymérisation entraîne un changement de coloration de la solution. Après une demi-heure on ajoute quelques gouttes de méthanol afin de désactiver les extrémités carbanioniques des greffons, ainsi que les sites initiateurs éventuellement laissés pour compte. Le copolymère est précipité, lavé, filtré, séché, puis il est pesé, soumis à l'analyse élémentaire, ainsi qu'à des mesures de viscosité et de diffusion de la lumière.

Nous avons porté quelques-uns de nos résultats sur le tableau I.

Il ressort de ce tableau que la métallation du poly-*p*-bromostyrène par le naphtalène-sodium est réalisable, mais qu'elle s'accompagne de quelques pontages accidentels par réaction de Fittig, ce qui entraîne une augmentation de la masse moléculaire des échantillons. Ces pontages sont d'autant plus nombreux que le taux de métallation recherché est plus élevé.

L'utilisation des sites métallés comme promoteurs de la polymérisation de styrène ou de méthacrylate de méthyle conduit à la formation de structures greffées. La masse moléculaire des copolymères obtenus résulte

de la masse moléculaire du poly-*p*-bromostyrène métallé et des proportions utilisées, ce qui nous permet d'affirmer que la polymérisation se déroule sans transfert ni dégradation. Remarquons cependant que nous n'avons pas jusqu'ici cherché à déterminer le nombre de greffons fixés par chaîne, c'est-à-dire le taux d'utilisation des sites greffés. En revanche, les mesures de la viscosité intrinsèque et du rayon de giration effectuées sur nos produits, attestent de la structure très ramifiée de leurs molécules.

TABLEAU I.

| | Polymère support. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Avant métallation. | | Après métallation. | | Monomère | Copolymère. | | |
| N° | Br %. | $\overline{M}_w$. | Br %. | $\overline{M}_w$. | ajouté. | $\overline{M}_w$. | $(\eta)_{cal.}$ ([d]). | $(\eta)_{mes}$. |
| 1075... | 9,12 | 36 000 | 7,6 | 43 000 ([a]) | Styrol. | 520 000 | 153 | 115 |
| 1171... | 41,30 | 79 000 | 34,94 | 80 000 ([b]) | » | 600 000 | 170 | 101 |
| 1080... | 42,34 | 44 000 | – | 128 000 ([a]) | MMA | 540 000 | 124 | 55,5 |
| 1162... | 41,30 | 79 000 | 38,70 | 120 000 ([b]) | MMA | 404 000 | 98 | 40 |
| 1083 ([c]). | 42,34 | 44 000 | 23,4 | 374 000 ([b]) | | | | |

([a]) Masse moléculaire calculée à partir de la masse et de la composition du copolymère.

([b]) Masse moléculaire mesurée par diffusion de la lumière.

([c]) Ici nous avons effectué une métallation poussée. La teneur en brome du produit après la métallation (Br = 23,4 %) montre que 60 % des motifs monomères ont perdu leur brome.

([d]) La viscosité intrinsèque $(\eta)_{cal}$ est la valeur calculée pour un homopolymère linéaire de même masse et dans le même solvant. Elle a été déterminée par interpolation sur une courbe $(\eta) = KM^a$ relative à cet homopolymère.

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) A. DONDOS et P. REMPP, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1426; A. DONDOS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2762.

([2]) G. GREBER, J. TÖLLE et W. BURCHARD, *Makr. Chem.*, 71, 1964, p. 47.

([3]) D. BRAUN, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 5 et 73, 1961, p. 197.

([4]) B. HOUEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 800 et 250, 1960, p. 2209.

([5]) M. SZWARC, *Nature*, 178, 1956, p. 1156.

([6]) H. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 354 et 1961, p. 1988.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

# *ERRATUM.*

(*Comptes rendus* du 23 mars 1964.)

Note présentée le 9 mars 1964, de MM. *Claude Carel* et *Pierre Vallet*, Étude dilatométrique des diverses variétés de wüstite solide et existence d'un point triple métastable entre les trois variétés :

Page 3281, 29e ligne, équations (3), *au lieu de* $x = X - (a_i/b_i)$, $T = Y - (d_i/b_i)$, *lire* $x = X - (d_i/b_i)$, $T = Y - (a_i b_i)$.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une méthode d'analyse permettant de déterminer la quantité d'acides gras à courte chaîne contenus dans les matières grasses.* Note (*) de M. **Émile André** et **Jacques Henry**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode de dosage des acides gras à courte chaîne (butyrique, caproïque et caprylique) basée sur la solubilité de leurs sels de baryum. Ils exposent le mode opératoire en même temps qu'ils indiquent les résultats obtenus à ce jour, dans divers essais.

La solubilité dans l'eau des sels de baryum des acides gras est nettement accusée pour les deux premiers termes de la série : les acides butyrique et caproïque. Les premières déterminations furent faites par Chevreul et publiées en 1823 dans son immortel Traité des corps gras. Il indique que 100 g d'eau dissolvent 36,05 g de butyrate (à 20°), 8,10 g de caproate (à 10°) et 0,65 g de caprylate (à $x$ ? °).

Au-delà de la condensation en $C_8$ l'insolubilité est totale. D'après ces données on peut admettre, sans erreur importante, que seuls le butyrate et le caproate de baryum sont réellement solubles dans l'eau.

Il y a longtemps que les chimistes ont songé à mettre à profit cette particularité pour instituer une méthode d'analyse à laquelle on a voulu donner le nom d'indice de baryte. Le premier essai remonte à 1890, il est dû au chimiste allemand Fritsch [1]. Depuis cette époque, divers auteurs ont repris ces recherches; la dernière publication sur ce sujet remonte à 1928 [2], elle est due au chimiste anglais Davies. Entre temps cinq autres auteurs s'étaient efforcés de mettre au point un procédé de détermination de l'indice de baryte, mais il faut reconnaître que ces investigations, fort méritoires, n'ont pas donné de résultats pratiques.

Dans une Note précédente [3], mettant à profit la solubilité de l'hydroxyde $Ba(OH)_2$ dans l'alcool méthylique, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser la solution méthylique de cette base comme réactif saponifiant; l'insolubilité des savons de baryum des acides gras ordinaires permet de pousser la saponification jusqu'à son terme.

La simplicité et la facilité de cette réaction nous a portés à croire que nous serions plus heureux que nos prédécesseurs et nous avons tenté, à notre tour, un essai de détermination de « l'indice de baryte ».

Nous nous sommes appuyés sur le raisonnement suivant : lorsqu'on fait réagir un excès d'une solution de baryte (solution méthylique) sur un corps gras ordinaire, c'est-à-dire ne contenant pas d'acides gras de condensation inférieure à $C_{10}$, la base se trouve partagée en une partie qui a donné des savons alcalino-terreux insolubles et une partie excédentaire. Si l'on précipite cette dernière à l'état de sulfate de baryum en la neutralisant exactement par l'acide sulfurique dilué, le liquide

surnageant le précipité ne doit plus contenir de baryte dissoute. L'expérience nous a prouvé que notre raisonnement était juste. En saponifiant par la baryte l'huile de palme et l'huile d'arachide, choisies à titre d'exemple, tout s'est passé comme prévu; la liqueur surnageante filtrée était bien exempte de sels de baryum dissous.

Si le corps gras mis en expérience contient des acides de bas poids moléculaire ($C_4$, $C_6$, $C_8$) il n'en ira pas de même. Lorsqu'on aura neutralisé la « baryte excédentaire », les sels de baryum des acides à courte chaîne resteront en solution et la baryte restée dissoute pourra être caractérisée et dosée dans le liquide filtré. Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi. Le dosage pondéral de cette baryte est des plus faciles et le nombre qu'il permettra de fixer peut être considéré comme caractéristique de divers corps gras.

Nous donnons de l'indice de baryte la définition suivante : L'indice de baryte exprime le nombre de milligrammes d'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2$ qui passent sous la forme de sels de baryum solubles lorsqu'on saponifie 1 g d'une graisse ou d'une huile par un excès d'une solution méthylique de baryte.

Voici comment nous opérons sa détermination : saponifier 5 g de corps gras par ébullition à reflux avec 50 ml de solution méthylique de baryte 0,5 × N pendant 30 mn [4]. Neutraliser exactement (indicateur phénolphtaleine) la baryte qui n'a pas réagi (en excès) par l'acide sulfurique 0,5 N, le sulfate de baryum insoluble précipite.

On transvase le contenu du ballon dans une fiole jaugée de 250 ml et l'on ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. On agite pour mélanger et l'on filtre 1250 ml de liquide dans une seconde fiole jaugée. Au liquide filtré, transvasé dans un bécher, on ajoute 2 ml d'acide sulfurique au 1/10 et l'on fait bouillir 2 mn. On filtre enfin en recueillant le $BaSO_4$ sur un filtre disposé sur verre frité.

Après refroidissement, rincer avec 20 ml de méthanol. Le $BaSO_4$ est recueilli ensuite dans un creuset en silice, séché à 105°, puis chauffé au rouge sombre. On laisse à nouveau à l'étude à 105° et, après refroidissement l'on pèse.

*Calcul :* P. M. du sulfate de baryum : 233; celui de la baryte : 171; on multiplie le poids de $BaSO_4$ obtenu par 0,734 valeur du rapport 171/233 et l'on ramène par le calcul à 1 g de la matière grasse étudiée; le nombre obtenu représente son « indice de baryte ».

Nous avons enregistré les résultats suivants :

| Corps gras. | Indice de baryte. |
|---|---|
| Huile de palme | 0 |
| Huile d'arachide | 0 |
| Huile d'olive vierge | 0 |

| Corps gras | Indice de baryte. |
|---|---|
| Graisse du beurre de vache | 45 |
| Graisse de noix de coco | 27 |
| Graisse d'amande de palmiste | 13 |
| Margarine échantillon commercial | 7 |

*Nota.* — Le liquide qui surnage le précipité barytique n'est pas de l'eau. Il représente de l'alcool méthylique à 95° étendu de quatre fois son volume d'eau c'est-à-dire de l'alcool méthylique à un titre voisin de 18°.

En mettant en œuvre de l'huile de ricin, nous avons obtenu un indice de baryte de 26,5, ce qui prouve que le ricinoléate de baryum est légèrement soluble dans le liquide filtré obtenu par nous. Nous n'avons pas réussi à trouver de renseignements sur la solubilité de ce sel dans le méthanol pur ou dilué.

La méthode que nous proposons ne présente pas de difficultés particulières ; nous craignons toutefois que les chimistes de l'époque actuelle estiment quand même qu'elle nécessite une série d'opérations longues et laborieuses. Nous n'hésitons pas à dire cependant qu'elle nous paraît simple et facile et nous la croyons susceptible de remplacer avantageusement la méthode de détermination des acides à courte chaîne dite « indice de Reichert « Meissl » qui fournit des résultats grossièrement approchés et bien trop variables d'un laboratoire à un autre. Nous nous garderons d'en faire ici la critique, nous contentant seulement de reproduire le préambule de la description qui en est donnée dans le fascicule intitulé : *Méthodes unifiées pour l'analyse des matières grasses* publié par les soins de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée :

« Les méthodes de dosage des acides volatils solubles et insolubles ont un caractère conventionnel car elles ne dosent qu'une fraction de ces acides. Les prescriptions ci-après doivent donc être observées de façon très rigoureuse.

« L'obtention de résultats constants et exacts nécessite de la part des opérateurs une grande pratique. »

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) *Dingler's Polytech. J.*, 278, 1890, p. 422.

(2) *J. Soc. Chem. Ind.*, 47, 1928, p. 24 T.

(3) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 143 et 258, 1964, p. 2579.

(4) $Ba(OH)_2, 8H_2O$ pure du commerce dissoute dans du méthanol à 95°.

(*École Pratique des Hautes Études,*
*2e Section, Laboratoire des Oléagineux,*
*11, square Pétrarque, Paris, 16e.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Anisotropie optique moléculaire et structure géométrique des alcanes normaux.* Note (*) de MM. **Claude Clément** et **Pierre Bothorel**, présentée par M. Paul Pascal.

De nombreux isomères de rotation interne peuvent exister dans les alcanes normaux. L'interprétation de l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2$ de ces composés permet de déterminer les différences d'énergie entre isomères de rotation. Les valeurs calculées par cette méthode sont en accord avec celles trouvées à l'aide de techniques différentes. Par exemple, une différence d'énergie entre formes *trans* et gauche du butane de 800 cal.mole$^{-1}$ permet de rendre compte de la valeur expérimentale de $\gamma^2$.

Dans une Note précédente [1], les valeurs expérimentales des anisotropies optiques moléculaires $\gamma_2$ d'alcanes normaux liquides ou en solution dans quelques solvants ont été brièvement présentées. On a montré que les anisotropies optiques « réduites » $m^2$ [2] de ces composés sont indépendantes du solvant utilisé, quand celui-ci ne présente que de faibles interactions avec le soluté. $m^2$ ne dépend que de la structure moléculaire de l'alcane étudié. Ce résultat nous a conduits à essayer de relier les valeurs de $m^2$ aux anisotropies optiques des liaisons atomiques présentes dans les alcanes. Si une liaison A—B admet une symétrie de révolution, l'anisotropie optique de cette liaison sera, par définition,

$$\gamma^2_{A-B} = (\alpha^{A-B}_{=} - \alpha^{A-B}_{\perp})^2, \qquad \gamma_{A-B} = \alpha^{A-B}_{=} - \alpha^{A-B}_{\perp},$$

$\alpha^{A-B}_{=}$ et $\alpha^{A-B}_{\perp}$ sont les polarisabilités optiques principales, parallèlement et perpendiculairement à l'axe de la liaison.

On peut relier l'anisotropie optique moléculaire des alcanes normaux aux anisotropies optiques $\gamma^2_C$ et $\gamma^2_H$ des liaisons C—C et C—H si l'on connaît la structure géométrique de ces molécules. Mais un alcane normal contenant plus de trois atomes de carbone se présente à température ordinaire sous la forme d'un mélange d'isomères de rotation. L'anisotropie optique $\gamma^2$ de chaque isomère peut être calculée en fonction de $\gamma_C$ et $\gamma_H$. Mais tous les isomères d'un alcane n'ont pas la même énergie. Le spectre Raman du butane normal montre que deux isomères de rotation seulement existent dans cette molécule [3], la forme *trans* étant plus stable que la forme gauche. La différence d'énergie entre ces deux formes sera désignée par $\Delta E$. Les différences d'énergie entre isomères de rotation d'alcanes normaux autres que le butane sont en première approximation des multiples entiers de $\Delta E$ [4]. A température donnée, les fractions molaires des divers isomères d'un alcane sont fonction des différences d'énergie entre ces isomères, donc de $\Delta E$. On peut calculer la valeur de $\gamma^2$ de chaque alcane normal, à température ordinaire, en fonction de $\Delta E$, $\gamma_C$ et $\gamma_H$. La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de $\gamma^2$ permet de calculer $\Delta E$. Le tableau I résume les valeurs de $\Delta E$ trouvées dans quelques

alcanes normaux. On peut considérer que cette différence d'énergie est la même dans tous les alcanes normaux et que sa valeur moyenne est

$$\Delta E = 780 \pm 80 \text{ cal.mole}^{-1}.$$

Ce résultat est en très bon accord avec ceux qu'ont obtenus d'autres auteurs dans le butane normal, par des techniques très différentes [5]. Certains auteurs ont cependant proposé des valeurs légèrement plus faibles (500 cal.mole$^{-1}$) dans des alcanes normaux autres que le butane [6].

Tableau I.

| | $m^2$ expérimental, valeur moyenne. | $\Delta E$ (cal.mole$^{-1}$). |
|---|---|---|
| Butane | 0,41 | 800 |
| Pentane | 0,58 ± 0,06 | 700 |
| Hexane | 0,82 ± 0,08 | 680 |
| Heptane | 1 | |
| Octane | 1,23 ± 0,10 | 700 |
| Nonane | 1,45 ± 0,14 | 880 |
| Décane | 1,77 ± 0,18 | 850 |

La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de $\gamma^2$ permet également de calculer $\gamma_C$ et $\gamma_H$. On obtient tout d'abord le paramètre d'anisotropie optique $\Gamma$ tel que

$$\Gamma = \gamma_C - 2\gamma_H.$$

Ce paramètre est égal à 0,81 ± 0,01 Å$^3$ dans les alcanes étudiés en solution dans le cyclohexane ou le tétrachlorure de carbone; il est légèrement plus grand, 0,90 ± 0,01 Å$^3$ quand l'hydrocarbure est liquide ou en solution dans un autre alcane normal.

Pour connaître $\gamma_C$ et $\gamma_H$ séparément, de nouvelles molécules doivent être étudiées. Il suffit, par exemple, de mesurer les anisotropies optiques moléculaires du butène-2 et du diméthyl 2.3-butène-2, à condition d'admettre en première approximation que la double liaison C=C présente une symétrie de révolution [7]. Dans ces conditions, $\gamma_C$ et $\gamma_H$ peuvent être calculés

$$\gamma_C = 1{,}42 \text{ Å}^3; \qquad \gamma_H = 0{,}22 \text{ Å}^3.$$

La liaison C—H est naturellement très peu anisotrope; par contre, l'anisotropie optique de la liaison C—C n'est pas négligeable devant celles des liaisons non saturées ($\gamma_{C=C} = 3$ Å$^3$).

En mesurant de plus les modules de réfraction moléculaire relatifs aux liaisons C—C et C—H, on peut déterminer leurs polarisabilités optiques principales :

$$\alpha_{=}^{C-C} = 1{,}46 \text{ Å}^3; \qquad \alpha_{\perp}^{C-C} = 0{,}04 \text{ Å}^3; \qquad \frac{\alpha_{=}^{C-C}}{\alpha_{\perp}^{C-C}} = 36;$$

$$\alpha_{=}^{C-H} = 0{,}81 \text{ Å}^3; \qquad \alpha_{\perp}^{C-H} = 0{,}51 \text{ Å}^3; \qquad \frac{\alpha_{=}^{C-H}}{\alpha_{\perp}^{C-H}} = 1{,}37.$$

On remarque que la polarisabilité principale perpendiculairement à la liaison C—C est très faible. Une discussion approfondie de ces résultats ainsi que des détails complémentaires seront fournis dans un Mémoire prochainement publié dans le *Journal de Chimie physique*.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3843.

(2) On rappelle que, par définition (3),

$$m^2 = \frac{\gamma^2 \text{ du composé étudié en solution dans un solvant donné}}{\gamma^2 \text{ du composé de référence en solution dans le même solvant}}.$$

(3) S. MIZUSHIMA, *Structures of Molecules*, Acad. Press, New York, 1954.

(4) C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(5) K. S. PITZER, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 171; G. J. SZASZ, N. SHEPPARD et D. H. RANK, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 704; R. A. BONHAM et L. S. BARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3491-3496; N. P. BORISOVA et M. V. VOLKENSTEIN, *Zhur. Strukt. Khim.*, 2, 1961, p. 469-475.

(6) K. ITO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2430-2435; I. I. NOVAK et E. S. SOLOVEV, *Opt. y. Spektroskopiya*, 2, 1957, p. 62; J. R. NIELSEN et R. F. HOLLAND, *J. Mol. Spect.*, 4, 1960, p. 488-498.

(7) A. UNANUE, C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *Comptes rendus* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système eau-fluorure de césium.* Note (*) de MM. **Roger Cohen-Adad** et **Claude Ferlin**, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système $CsF-H_2O$ a été établi pour la première fois. L'étude est limitée aux mélanges de composition inférieure à 90 % en CsF. En plus des hydrates déjà signalés : $2CsF, 3H_2O$ et $CsF, H_2O$, un nouvel hydrate est mis en évidence : $CsF, 3H_2O$.

Ce système n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique. De Forcrand [1] signale cependant deux hydrates : $2\,CsF, 3\,H_2O$ et $3\,CsF, 2\,H_2O$. Le premier a été retrouvé et le second correspond à un domaine de compositions que nous n'avons pas étudié. Lannung [2], par des mesures de tension de vapeur des solutions aqueuses de CsF a mis en évidence un monohydrate : $CsF, H_2O$ et a pu déterminer sa solubilité à 18°C. Klochko et Batova [3] ont également effectué quelques mesures de solubilité à 25, 50 et 75°C.

Dans ce travail, le diagramme des équilibres liquide-solide a été établi jusqu'à une teneur de 90 % en CsF. Les solutions utilisées ont été préparées, soit par dissolution dans l'eau de fluorure de césium « E. L. Merck A. G. », soit à partir de carbonate de césium très pur et d'acide fluorhydrique à 40 % : les quantités de réactifs ont été calculées au préalable, un excès d'acide fluorhydrique peut en effet entraîner la formation d'un fluorhydrate de césium très stable [[4], [5]]; la solution est ensuite concentrée sous vide, ce qui permet d'achever la réaction de neutralisation par élimination des dernières traces de $CO_2$.

La solution concentrée est ensuite dosée par déshydratation : une prise d'essai de 3 à 5 g est chauffée progressivement jusqu'à 250°C et abandonnée à cette température pendant 3 jours. Cette opération est effectuée en tube d'argent.

Les différents mélanges CsF et $H_2O$ sont obtenus à partir de la solution précédente par déshydratation partielle ou par dilution.

Les échantillons sont étudiés par analyse thermique (méthode des courbes d'échauffement) après refroidissement dans l'azote liquide destiné à provoquer la cristallisation du mélange. L'analyse thermique, effectuée sans agitation, ne permet pas une détermination précise des courbes de liquidus; le tracé de ces courbes est déterminé par des mesures de solubilité. Deux méthodes, complémentaires l'une de l'autre, ont été utilisées :

— mesure de la température de disparition des cristaux, pour un mélange de composition donnée;

— analyse d'une solution saturée à température constante.

Dans le domaine étudié trois hydrates : CsF, 3 $H_2O$; 2 CsF, 3 $H_2O$ et CsF, $H_2O$ sont observés; ils se signalent sur les courbes d'analyse thermique par des paliers d'invariance (eutexie ou transition).

Le premier : CsF, 3 $H_2O$ est nouveau. Il se manifeste par une fusion congruente à — 17,3°C. Sa composition a été établie par la détermination

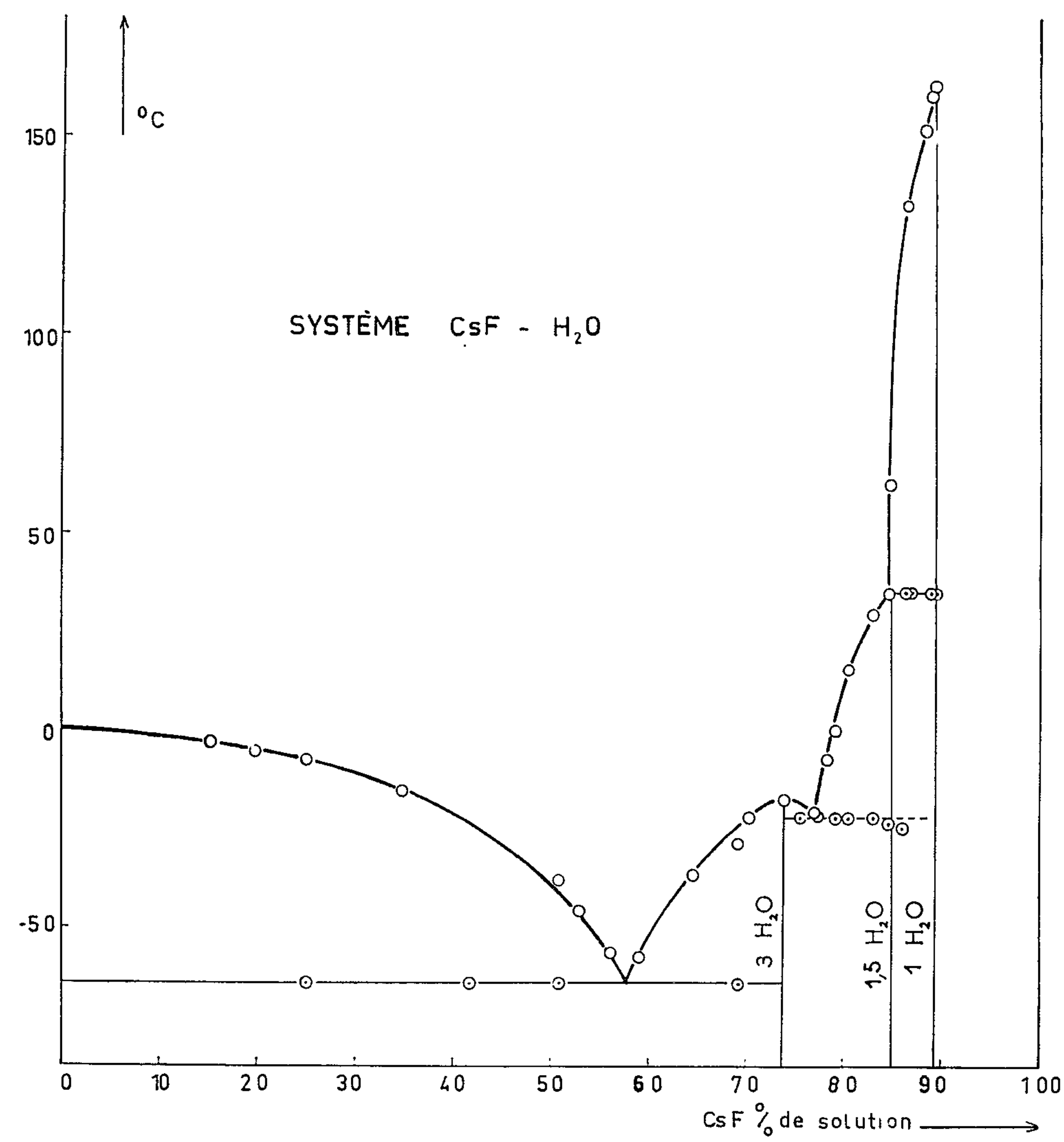



Fig. 1.

du maximum de la courbe de liquidus ainsi que par l'étude des diagrammes de Tammann relatifs à l'eutexie glace-CsF, 3 $H_2O$ (— 64°C et 57,6 % de CsF) et à l'eutexie CsF, 3 $H_2O$-CsF, 1,5 $H_2O$ (— 22,0°C et 77,4 % de CsF).

Le second donne une fusion non congruente à 35°C. L'étude des diagrammes de Tammann ne permet pas une identification certaine de cette espèce chimique; en effet, le palier d'eutexie à — 22,0°C s'observe au-delà de sa limite normale (*fig.* 1); l'étude du palier de transition de

cet hydrate est difficile car il y a sensiblement limite de congruence. (Les coordonnées du point de transition sont : 35°C et 84,6 % de CsF.) La composition de l'hydrate a été fixée par l'étude de la déshydratation d'une solution aqueuse de fluorure de césium, à la température du laboratoire dans un exsiccateur à $P_2O_5$. Pour une prise d'essai de 1,56 g, la composition se fixe à 84,70 % de CsF au bout de trois semaines environ et le produit, bien cristallisé, correspond à 2 CsF, 3 $H_2O$ (ou CsF, 1,5 $H_2O$).

Le dernier, le monohydrate signalé par Lannung, se retrouve, mais l'analyse thermique ne permet pas de fixer sa composition. Celle-ci a été

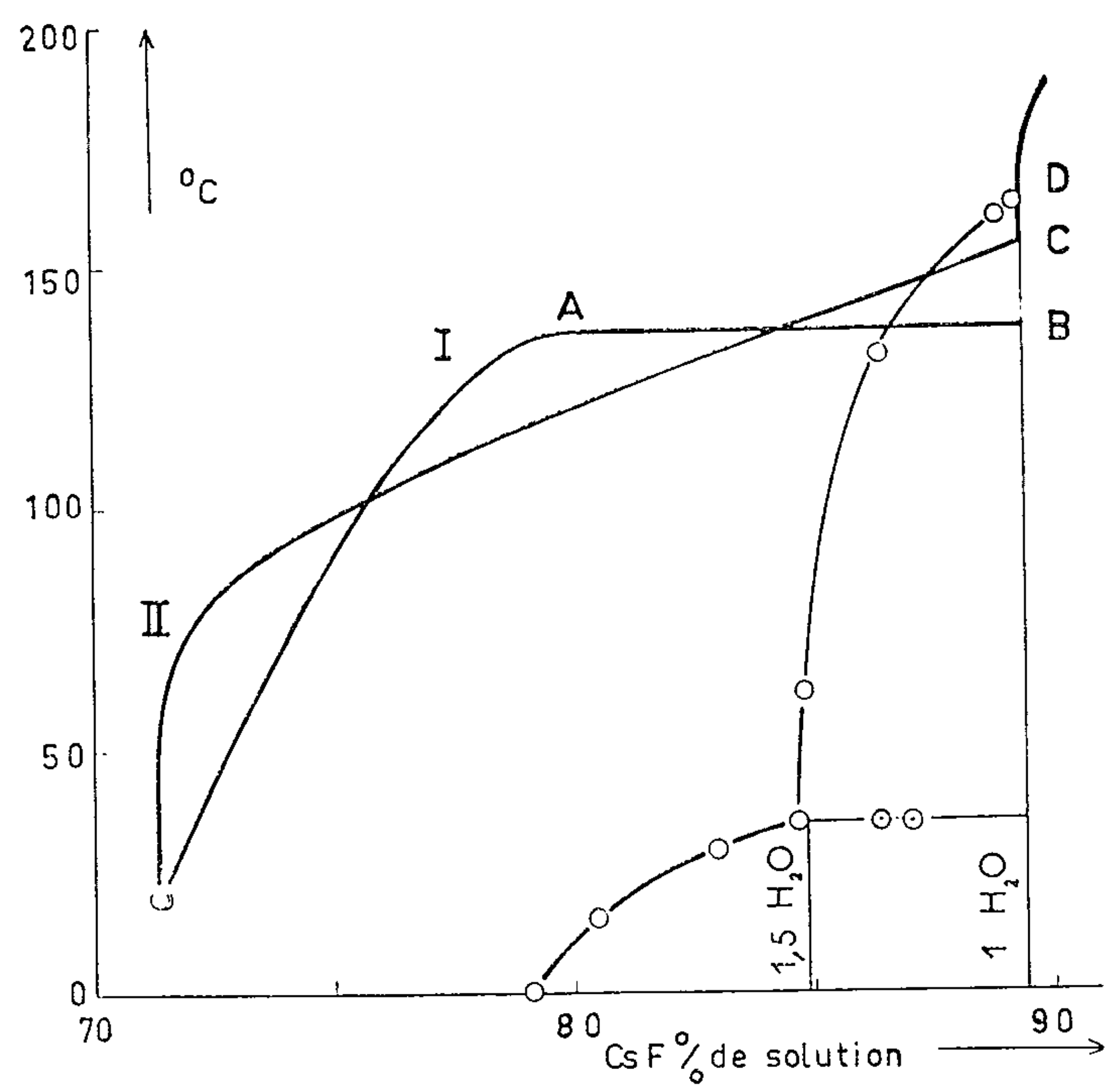



Fig. 2.

déterminée par déshydratation isotherme à 137°C ainsi que par une étude thermogravimétrique à température lentement croissante, sous la pression atmosphérique.

La figure 2 représente les diagrammes température-composition obtenus ainsi dans deux cas expérimentaux :

— Courbe I : Une solution à 71,40 % de CsF est chauffée lentement jusqu'à 137°C; la composition (point A du diagramme) est alors de 80,0 % en CsF. La température est maintenue constante et la composition se fixe à 89,50 % de CsF (point B), ce qui correspond à l'hydrate CsF, $H_2O$.

— Courbe II : La solution de départ (71,30 % de CsF) est chauffée linéairement entre 100 et 250°C, avec une vitesse de 25° par heure. La déshydratation, de plus en plus rapide, s'arrête vers 155°C (point C) pour une composition de 89,47 % en CsF (CsF, $H_2O$), elle ne reprend qu'à partir de 170°C (point D).

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 1208.
(2) LANNUNG, *Z. Phys. Chem.*, 170, 1934, p. 134.
(3) KLOCHKO et BATOVA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 5, 1960, p. 2325-2328.
(4) CHABRIER, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 678.
(5) WINSOR et CADY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1500-1502.

(*Laboratoire de Chimie propédeutique,*
43, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire oxyde de césium-anhydride borique.* Note (*) de M^lle **Janine Kocher**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude des équilibres liquide-solide du système $Cs_2O$-$B_2O_3$ montre l'existence de nombreuses espèces chimiques : le monoborate $B_2O_3$, $Cs_2O$, le diborate $2B_2O_3$, $Cs_2O$, le triborate $3B_2O_3$, $Cs_2O$, le tétraborate $4B_2O_3$, $Cs_2O$, le pentaborate $5B_2O_3$, $Cs_2O$ (trois variétés cristallines) et l'ennéaborate $9B_2O_3$, $Cs_2O$ (deux variétés). Quatre sels ont une fusion congruente : le monoborate, le triborate, le pentaborate et l'ennéaborate.

Une partie du diagramme de phases du système $Cs_2O$-$B_2O_3$, entre le tri et l'ennéaborate, a déjà été tracée par Krogh-Moë ([1]), mais cet auteur n'a pas précisé les températures de fusion des différentes combinaisons. Il s'est attaché par contre à l'examen cristallographique détaillé de quelques borates et en particulier de l'ennéaborate, type nouveau de polyborate qu'il est le premier à mettre en évidence.

Je me suis appliquée à l'établissement précis du diagramme des équilibres liquide-solide de ce système. La méthode de travail mise en œuvre est celle de l'analyse thermique par échauffement, déjà employée par Rollet ([2]) et par Bouaziz ([3]) dans l'étude des systèmes $K_2O$-$B_2O_3$ et $Li_2O$-$B_2O_3$. Le matériel utilisé est de platine ou d'alliages de platine (creuset, agitateur, couple thermoélectrique). Dans la plupart des cas, un simple refroidissement ne conduit pas à une cristallisation complète. Un long recuit est souvent nécessaire. L'analyse thermique est conduite ensuite à l'échauffement, avec enregistrement sur appareil Meci. L'intervalle de composition étudié s'étend de 20 à 80 % de $B_2O_3$ (pourcentage pondéral). Ne disposant pas d'oxyde de césium, je n'ai pas exploré la région située en deçà de 20 % de $B_2O_3$. Au-delà de 80 %, c'est la difficulté de la cristallisation qui m'a arrêtée. En effet, vers 70 %, des recuits de l'ordre d'une à deux semaines sont déjà nécessaires. On peut quelquefois gagner un peu de temps par l'introduction de germes assurant ainsi un démarrage plus rapide de la cristallisation.

Les résultats obtenus sont portés en fonction de la composition pondérale ($B_2O_3$ %), sur le diagramme de la figure 1.

Six borates de césium sont mis en évidence :

| | | |
|---|---|---|
| $B_2O_3$, $Cs_2O$ .................... | Point de fusion | 732° |
| $2B_2O_3$, $Cs_2O$ .................... | Décomposé avant fusion (péritexie) | 691 |
| $3B_2O_3$, $Cs_2O$ .................... | Point de fusion | 842 |
| $4B_2O_3$, $Cs_2O$ .................... | Décomposé avant fusion (péritexie) | 672 |
| $5B_2O_3$, $Cs_2O$ (variété α) ....... | Point de fusion | 669 |
| $9B_2O_3$, $Cs_2O$ (variété α) ....... | Point de fusion stable | 596 |
| $9B_2O_3$, $Cs_2O$ (variété β) ....... | Point de fusion métastable | 562 |

Les autres points caractéristiques du diagramme sont les suivants :

| | | | $B_2O_3$. |
|---|---|---|---|
| Eutexie | $Cs_2O$-$B_2O_3$, $Cs_2O$ | 622° | 29,0 % |
| Transition | $2B_2O_3$, $Cs_2O$-$3B_2O_3$, $Cs_2O$ | 691 | 31,5 |
| Transition | $3B_2O_3$, $Cs_2O$-$4B_2O_3$. $Cs_2O$ | 672 | 50,4 |
| Eutexie métastable | $3B_2O_3$, $Cs_2O$-$5B_2O_3$, $Cs_2O\,\alpha$ | 645 | 50,8 |
| Eutexie | $4B_2O_3$, $Cs_2O$-$5B_2O_3$, $Cs_2O\,\alpha$ | 662 | 53,5 |
| Eutexie | $5B_2O_3$, $Cs_2O\,\alpha$-$9B_2O_3$, $Cs_2O\,\alpha$ | 591 | 66,0 |
| Transition métastable | $5B_2O_3$, $Cs_2O\,\alpha$-$9B_2O_3$, $Cs_2O\,\beta$ | 562 | 69,0 |

Le *monoborate* fond à 732°C. Il cristallise très facilement en longues aiguilles groupées parallèlement les unes aux autres et orientées selon la direction du gradient de température. Blanc à froid, ce corps prend

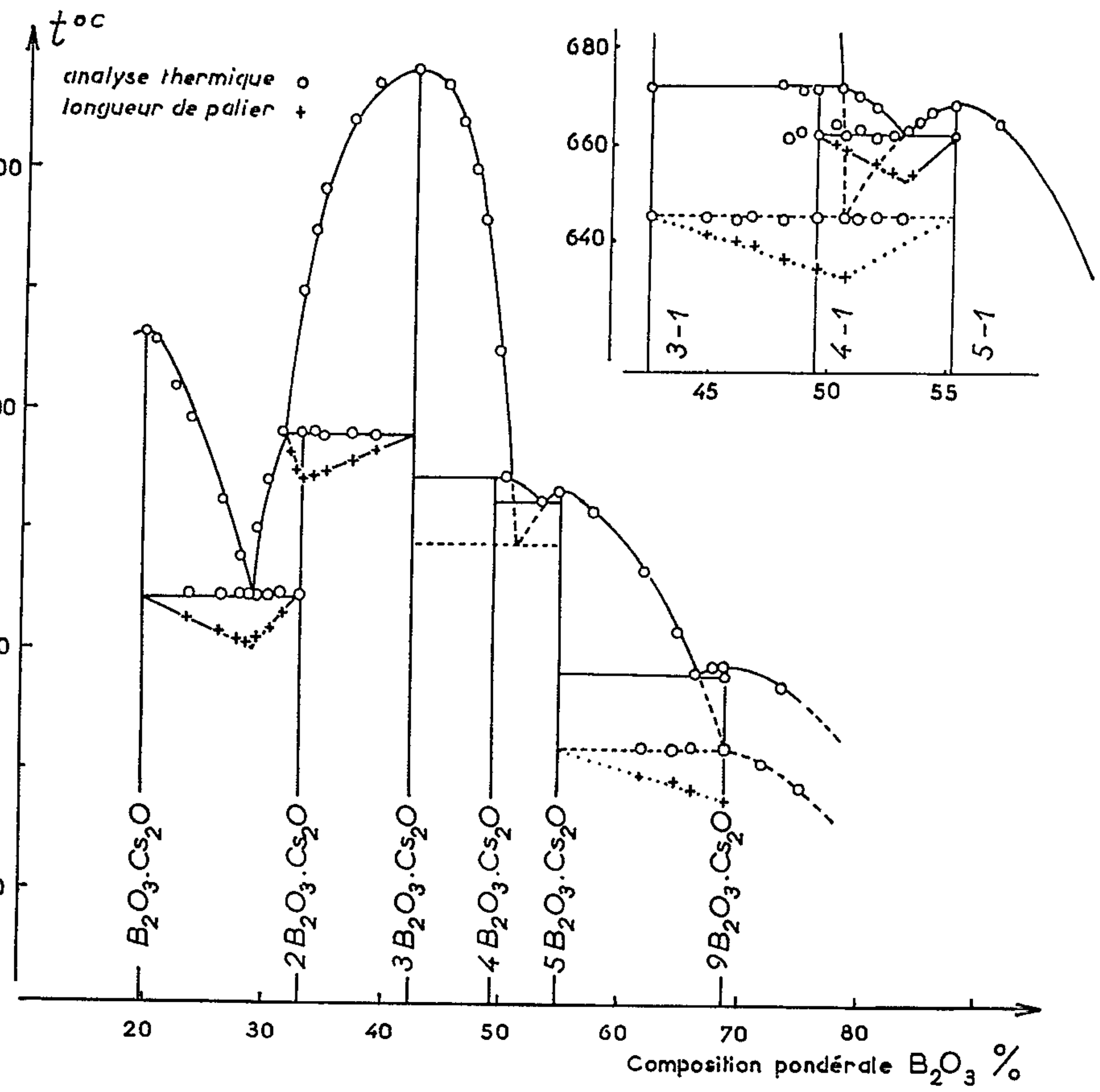



Fig. 1.

une teinte d'abord jaune clair, puis ambrée, quand la température s'élève. L'examen radiocristallographique fournit un nombre limité de raies, qui rattachent le monoborate de césium au système cubique simple. Ce composé n'a pas encore été décrit.

Le *diborate* cristallise en longues aiguilles disposées en houppes. Elles sont blanches à froid, puis deviennent translucides et jaunes à chaud.

Le diborate se décompose à 691°C avant de fondre, en donnant du triborate et un liquide (31,5 % de $B_2O_3$).

Le *triborate* fond à 842°C. Il appartient au système orthorhombique ([1]). Une eutexie métastable se manifeste parfois à 645°C entre ce composé et le pentaborate, pour une composition pondérale de 51 % en $B_2O_3$. Un recuit prolongé fait généralement disparaître cet invariant métastable.

Le *tétraborate* est pseudocubique ([1]); il se décompose à 672°C en donnant le triborate et un liquide contenant 50,4 % en poids, de $B_2O_3$.

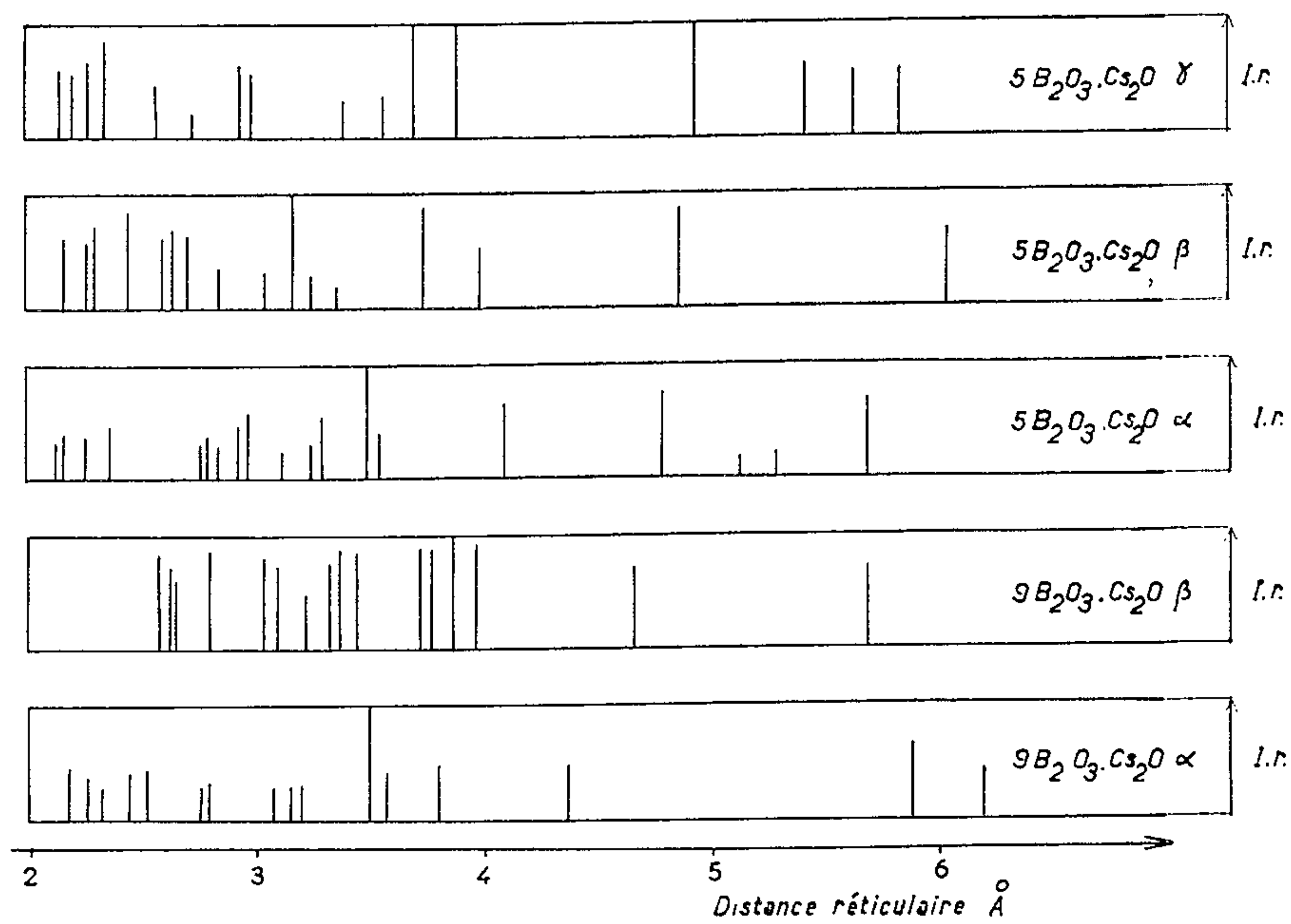



Fig. 2.

Le *pentaborate* présente le phénomène du polymorphisme. La variété α, stable, monoclinique ([1]) fond à 669°C. L'analyse thermique, faite sur le produit pulvérulent anhydre, obtenu par déshydratation du pentaborate octohydraté, montre l'existence d'une variété γ, qui se transforme vers 570°C en une autre variété β; celle-ci à son tour donne à 639°C la variété α. Ces transformations n'apparaissent qu'à l'échauffement et semblent bien relever de la monotropie. L'examen radiocristallographique effectué sur des échantillons recuits pendant plusieurs jours à différentes températures (450, 500, 580 et 650°C) ont permis de mettre en évidence ces trois édifices cristallins. Sur la figure 2 ont été portées en fonction des distances réticulaires, les intensités relatives des principales raies des diagrammes de poudres correspondant à ces trois variétés.

On remarquera que le pentaborate de potassium donne lui aussi un polymorphisme compliqué avec trois variétés cristallines [Rollet ([5])].

*L'ennéaborate* existe sous deux formes, dont l'une (métastable) fond à 562°C et l'autre (stable) à 596°C. Les cristaux ont, soit la forme d'aiguilles

très fines, blanches (forme métastable), soit celle de polyèdres translucides (forme stable). Krogh-Moë (1) a donné la structure cristalline de la forme stable (système quadratique) et signalé qu'une autre espèce (monoclinique) pouvait se manifester; il a admis qu'il s'agissait peut-être d'un octoborate. En réalité, il s'agit d'une deuxième variété d'ennéaborate comme le montre l'étude calorimétrique de l'invariant à 562°C. Cette nouvelle variété paraît être métastable à toutes les températures; sa fusion à 562°C se situe en limite de congruence. La figure 2 représente, en fonction des distances réticulaires, les intensités relatives des principales raies des diagrammes de poudre de ces deux espèces.

(*) Séance du 13 avril 1963.

(1) Krogh-Moë, *Arkiv för Kemi*, 12, n° 26, 1958.
(2) Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(3) Rollet et Bouaziz, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2417.
(4) Krogh-Moë, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 889.
(5) Rollet, *Comptes rendus*, 212, 1936, p. 1863.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Sorbonne*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Symétrie des composés pentacoordinés dérivés du fer carbonyle.* Note (*) de MM. **Arno Reckziegel** et **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit la préparation et l'étude infrarouge de dérivés $Fe(CO)_{5-n}L_n$ [$n$ = 1, 2-cis, 2-trans, 3 et L = $P(C_2H_5)_3$; $P(C_6H_5)_3$; $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$ et $P(OCH_3)_3$]. L'attribution des fréquences des vibrations d'extension CO du fer carbonyle et de ses dérivés est présentée. La comparaison des intensités intégrées des vibrations CO indique que, dans les substitués, les angles sur le fer ne sont plus ceux qu'on observe dans $Fe(CO)_5$.

Outre les monosubstitués et les disubstitués *trans*, déjà connus [(1) à (5)], nous avons obtenu les premiers disubstitués *cis* avec des ligands monodentates et le trisubstitué, dérivé de $P(OCH_3)_3$. On peut préparer tous ces substitués comme produits d'une réaction directe, dans un tube scellé, entre le ligand et le fer carbonyle à 140-150° (monosubstitués et disubstitués *trans*) ou d'une réaction indirecte sous pression normale à partir de composés du type diène-fer-tricarbonyle entre 50 et 160° [disubstitués *trans* et *cis* et le trisubstitué de $P(OCH_3)_3$]. Les dérivés di-*cis* de $P(C_2H_5)_3$ et $P(OCH_3)_3$ existent sous deux formes isomères. Dans ces deux cas, le premier isomère se forme dans une réaction indirecte à 50-80°. En le chauffant à 110-160° dans un solvant non polaire, on observe sa transformation dans un deuxième dérivé di-*cis* et dans le di-*trans* correspondant, suivant un rapport qui dépend de la nature du ligand présent. Le trisubstitué de $P(OCH_3)_3$ est obtenu dans les réactions directe et indirecte en présence d'un excès de ligand.

Les résultats de l'étude spectroscopique infrarouge sont résumés dans le tableau I. Les fréquences des vibrations d'extension CO de tous les composés ont été examinées en solutions très diluées dans l'hydrocarbure $n$-hexadécane qui minimise les interactions soluté-solvant (6).

L'attribution des quatre fréquences des vibrations CO de $Fe(CO)_5$, dont la configuration est celle d'une bipyramide trigonale [(7), (8), (9)] ($\mathcal{D}_{3h}$), a fait l'objet très récemment de deux publications [(10), (11)]. La présente étude permet, par l'examen spectroscopique des dérivés de $Fe(CO)_5$, de confirmer les attributions des deux vibrations $A'_1$ (10), et celles des deux bandes E′ et $A''_2$ (11). D'une part, la comparaison des intensités des deux vibrations E′ et $A''_2$ (tableau I), de rapport 2,0, comme prévu par le calcul; d'autre part, la convergence (diagramme 1) sur la fréquence 1998,6 cm$^{-1}$ des courbes de filiation des vibrations dégénérées des mono- (E) et des disubstitués *trans* (E′) pour les trois ligands [(5), (12)] sont des preuves que la vibration E′ de $Fe(CO)_5$ est située à 1998,6 cm$^{-1}$; la vibration 2 021,5 cm$^{-1}$ est donc attribuable à $A''_2$, en accord avec les résultats de Jones et McDowell (11).

TABLEAU I.

| $n$. | Groupe de sym. loc. CO. | Modes de vibration. | $P(Ét)_3$. | $(\Phi)_2P(CH_2)_2P(\Phi)_2$. | $P(\Phi)_3$. | $P(OMe)_3$. | CO. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $\mathcal{D}_{3h}$ | $A'_1$ | – | – | – | – | 2 114 R |
| | | $A'_1$ | – | – | – | – | 2 031 R |
| | | $A''_2$ | – | – | – | – | 2 021,5 (1) |
| | | $E'$ | – | – | – | – | 1 998,6 (2,0) |
| 1 | $\mathcal{C}_{3v}$ | $A_1$ | 2 048,6 (1) | 2 050,9* | 2 050,7 (1) | 2 062,5 (1) | – |
| | | $A_1$ | 1 974,5 (1,3) | 1 978,8 | 1 977,8 (1,2) | 1 991,0 (1,8) | – |
| | | $E$ | 1 935,7 (8,8) | 1 944,4 / 1 937,6 | 1 944,5 (8,3) | 1 961,0 / 1 949,7 (12,0) | – |
| 2-trans | $\mathcal{D}_{3h}$ | $A'_1$ | – | | – | 2 002,2 tf | – |
| | | $E'$ | 1 874,6 déd. | – | 1 892 | 1 920,3 / 1 911,1 | – |
| 2-cis α | $\mathcal{C}_{3v}$ | $A_1$ | 1 978,4 (1) | – | – | 1 992,8 | – |
| | | $E$ | 1 920,3 (1,25) | – | – | 1 943 ép. / 1 936,1 | – |
| 2-cis β | $\mathcal{C}_{3v}$ | $A_1$ | 1 969,1 (1) | – | 1 974,3 | 1 982,2 | – |
| | | $E$ | 1 913,0 (1,25) | – | 1 920,5 | 1 935 ép. / 1 927,9 | – |
| 2-cis chélaté | $\mathcal{C}_{3v}$ | $A_1$ | – | 1 993,2 (1) | – | – | – |
| | | $E$ | – | 1 929,6 / 1 910,6 (3,1) | – | – | – |
| 3 | $\mathcal{C}_{2v}$ | $A_1$ | – | – | – | 1 937,2 (1) | – |
| | | $B_1$ | – | – | – | 1 878,6 (3,7) | – |

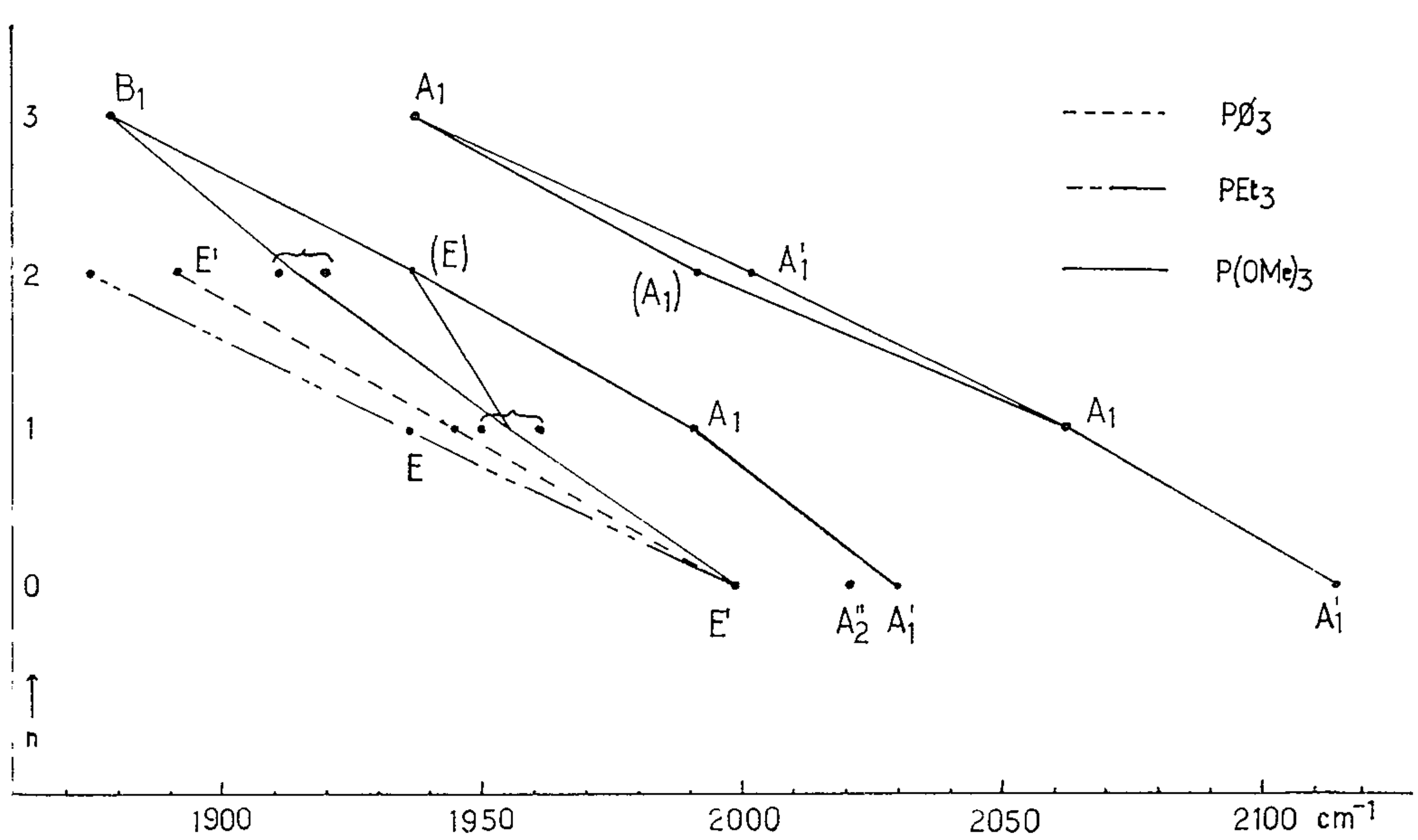
*Caractéristiques des bandes :* R, fréquences en Raman [6]; déd., légèrement dédoublée; tf, très faible; ép., épaulement. — Les nombres entre parenthèses désignent les intensités intégrées comparées; *, ce composé est binucléaire de formule $(CO)_4FeP(\Phi)_2(CH_2)_2P(\Phi)_2Fe(CO)_4$. Analyse : calculé %, C 55,6; H 3,3; P 8,4; trouvé %, C 55,9; H 3,3; P 9,0.

Comme Cotton et Parish [2], nous avons observé trois bandes CO pour les monosubstitués, qui sont donc de symétrie $\mathcal{C}_{3v}$, et une seule bande pour un type de disubstitués, qui sont donc *trans* et de symétrie $\mathcal{D}_{3h}$. Le dédoublement de la bande de basse fréquence de certains monosubstitués indique que les bandes de basse fréquence des monosubstitués sont d'espèce E. Dans le spectre du disubstitué *trans* de $P(OCH_3)_3$, la bande $A'_1$ de la vibration des trois CO équatoriaux, normalement interdite en infrarouge, apparaît très faiblement et est située sur la courbe de filiation des hautes fréquences de $Fe(CO)_5$ et de ses dérivés diagramme I. Il en résulte que les bandes correspondantes se rapportent à la vibration symétrique des trois CO équatoriaux, en accord avec les résultats de Edgell, Wilson et Summitt pour $Fe(CO)_5$ [10].

Les seuls disubstitués *cis* de $Fe(CO)_5$, cités dans la littérature, sont des chélates [14]. Ils présentent deux ou trois bandes CO. La symétrie locale des trois CO est $\mathcal{C}_{3v}$, la bande E étant dédoublée dans la plupart des cas. Parmi ce type de dérivé di-*cis* se rangent les composés de départ de nos réactions indirectes, le cycloheptatriène-fer-tricarbonyle $C_7H_8Fe(CO)_3$

(bandes CO à 2 049,8; 1987,1; 1974,7 $cm^{-1}$), le butadiène-fer-tricarbonyle $C_4H_6Fe(CO)_3$ (bandes CO à 2 055,1; 1988,9; 1978,8 $cm^{-1}$) ainsi que le disubstitué *cis* du bidentate $P(C_6H_5)_2(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$ (tableau I), produit de la réaction indirecte. En faisant la réaction indirecte à partir du ligand $P(C_6H_5)_3$, nous avons obtenu, de la même façon et sans dégagement gazeux, un composé qui présente deux bandes CO, situées à proximité des bandes du disubstitué *cis* de $P(C_6H_5)_2(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$. Nous en concluons que ce composé est un disubstitué *cis* non chélaté, de même que les homologues avec $P(C_2H_5)_3$ et $P(OCH_3)_3$. De plus, dans ces derniers cas, on observe par élévation de température l'isomérisation du di-*cis* α en di-*cis* β et en di-*trans*. Enfin, le dédoublement des bandes basse fréquence des deux di-*cis* α et β de $P(OCH_3)_3$ constitue une preuve supplémentaire de l'existence d'un groupe $(CO)_3$ dans ces dérivés.

Les courbes de filiation montrent que les composés, de fréquences CO 1982 et 1923 $cm^{-1}$, présentés par Manuel et Stone [9] comme ayant la formule $Fe(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_3$, et celui de fréquence CO, 1953 $cm^{-1}$, présenté par Nigam [10] comme ayant la formule Fe(CO)(diarsine)$_2$ ne peuvent être retenus comme tels.




La comparaison des intensités intégrées des différentes bandes CO nous a donné des indications sur les angles CO-métal-CO. En particulier, dans le cas des monosubstitués, la bande $A_1$ de haute fréquence posséderait une intensité relative anormalement élevée, si l'atome de fer était dans le plan des trois CO équatoriaux. De plus, les deux bandes $A_1$ pour chaque ligand ont des intensités du même ordre. Ces deux observations conduisent à penser que la bipyramide trigonale est fortement déformée, les trois CO étant repoussés par le ligand introduit. De même, les

disubstitués *cis* et le trisubstitué présentent des rapports d'intensité qui ne sont pas en accord avec des structures dérivées de la bipyramide trigonale qui n'est ainsi conservée que dans le disubstitué *trans*.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) W. Hieber et von Pigenot, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 193.
(2) F. A. Cotton et R. V. Parish, *J. Chem. Soc.* (London), 1960, p. 1440.
(3) T. A. Manuel et F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 366.
(4) J. Lewis, R. S. Nyholm, A. G. Osborne, S. S. Sandhu et M. H. B. Stiddard, *Chemistry and Industry*, 1963, p. 1398.
(5) M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1986.
(6) H. Stammreich, O. Sala et Y. Tavares, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 856.
(7) R. V. G. Ewens et M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 1939, p. 681.
(8) F. T. King et E. R. Lippincott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4192.
(9) W. F. T. Pistorius et P. C. Haarhoff, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1439.
(10) W. F. Edgell, W. E. Wilson et R. Summitt, *Spectroch. Acta*, 19, 1963, p. 863.
(11) L. H. Jones et R. S. Mc Dowell, *Spectroch. Acta*, 20, 1964, p. 248.
(12) R. Poilblanc et M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1301.
(13) H. Nigam, R. S. Nyholm et D. V. Ramana Rao, *J. Chem. Soc.* (London), 1959, p. 1397.
(14) F. Zingales, F. Canziani et R. Ugo, *Chim. Ind. Ital.*, 1962, p. 1394.

(*Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition thermique du chlorure d'uranyle monohydraté.* Note (*) de MM. **Jacques Prigent** et **Michel Gueguin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La décomposition thermique du chlorure d'uranyle monohydraté a été étudiée, sous vide ou dans divers milieux gazeux : HCl, $N_2$, $O_2$, $Cl_2$. Elle conduit, sous certaines conditions, à deux composés originaux de formules $HU_2O_5Cl_3$ et $U_2O_5Cl_2$; leur réactivité permet, en particulier, d'isoler des hydrates et ammines définis ainsi que le sel d'ammonium $(NH_4)U_2O_5Cl_3$.

Le chlorure d'uranyle monohydraté est préparé, soit par action du gaz chlorhydrique sur l'oxyde $UO_3$ amorphe, à température ambiante [1], soit par déshydratation du chlorure trihydraté à 120°C [2].

Nous avons étudié à l'aide d'une thermobalance de type Mac Bain, à ressort de quartz, équipée d'un autosuiveur Sefram, la décomposition thermique de ce monohydrate, sous vide ou dans divers courants gazeux : HCl, $N_2$, $O_2$, $Cl_2$. Les thermogrammes révèlent l'existence de composés intermédiaires (*fig.* 1) qui ont pu être isolés :

— Sous HCl, il y a déshydratation complète, et l'on obtient vers 300°C [2] le chlorure d'uranyle anhydre, stable jusqu'à 450°C :

$$UO_2Cl_2, H_2O \xrightarrow{HCl} UO_2Cl_2 + H_2O.$$

— Sous vide à 250°C, sous azote ou sous oxygène à 270°C, ou sous chlore à 300°C, $UO_2Cl_2$, $H_2O$ conduit par perte d'eau et de gaz chlorhydrique, au composé original : $HU_2O_5Cl_3$; la réaction est quantitative :

$$2\,UO_2Cl_2, H_2O \rightarrow HU_2O_5Cl_3 + HCl + H_2O.$$

— A 360°C, sous courant d'oxygène ou de chlore, la décomposition de $HU_2O_5Cl_3$ se fait avec libération de gaz chlorhydrique, selon

$$HU_2O_5Cl_3 \rightarrow U_2O_5Cl_2 + HCl;$$

le composé $U_2O_5Cl_2$ perd du chlore dès 400°C. Dans la réaction de décomposition sous oxygène, la moitié environ du gaz chlorhydrique formé est oxydé selon la réaction de Deacon.

On peut encore obtenir $U_2O_5Cl_2$ par traitement de $UO_2Cl_2$ à 360°C sous courant d'oxygène :

$$2\,UO_2Cl_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow U_2O_5Cl_2 + Cl_2.$$

Les deux composés isolés, $HU_2O_5Cl_3$ et $U_2O_5Cl_2$, que nous dénommons chlorure acide de diuranyle et chlorure de diuranyle, sont respectivement jaune orangé et rouge brique, solubles dans l'eau, très hygroscopiques. Leurs spectres X, du reste identiques à celui de $UO_2Cl_2$ anhydre, les diffé-

rencient de l'hydrate $UO_2Cl_2$, $H_2O$. Leurs spectres d'absorption infrarouge (*fig.* 2) présentent une analogie avec celui de $UO_2Cl_2$ anhydre, mais s'en distinguent par l'existence d'une bande située à 920 $cm^{-1}$, d'intensité faible pour $HU_2O_5Cl_3$ et forte pour $U_2O_5Cl_2$. Le composé $HU_2O_5Cl_3$ ne présente pas de bande OH.

Les réactivités chimiques vis-à-vis de la vapeur d'eau, du gaz chlorhydrique et de l'ammoniac, permettent de différencier ces divers composés.

Le composé $U_2O_5Cl_2$ conduit, par hydratation à l'air, à $U_2O_5Cl_2$, $6H_2O$ tandis que $HU_2O_5Cl_3$ est déliquescent; on obtient l'hydrate $HU_2O_5Cl_3$, $6H_2O$ pour une humidité relative de 35 %. Les deux hexahydrates conduisent

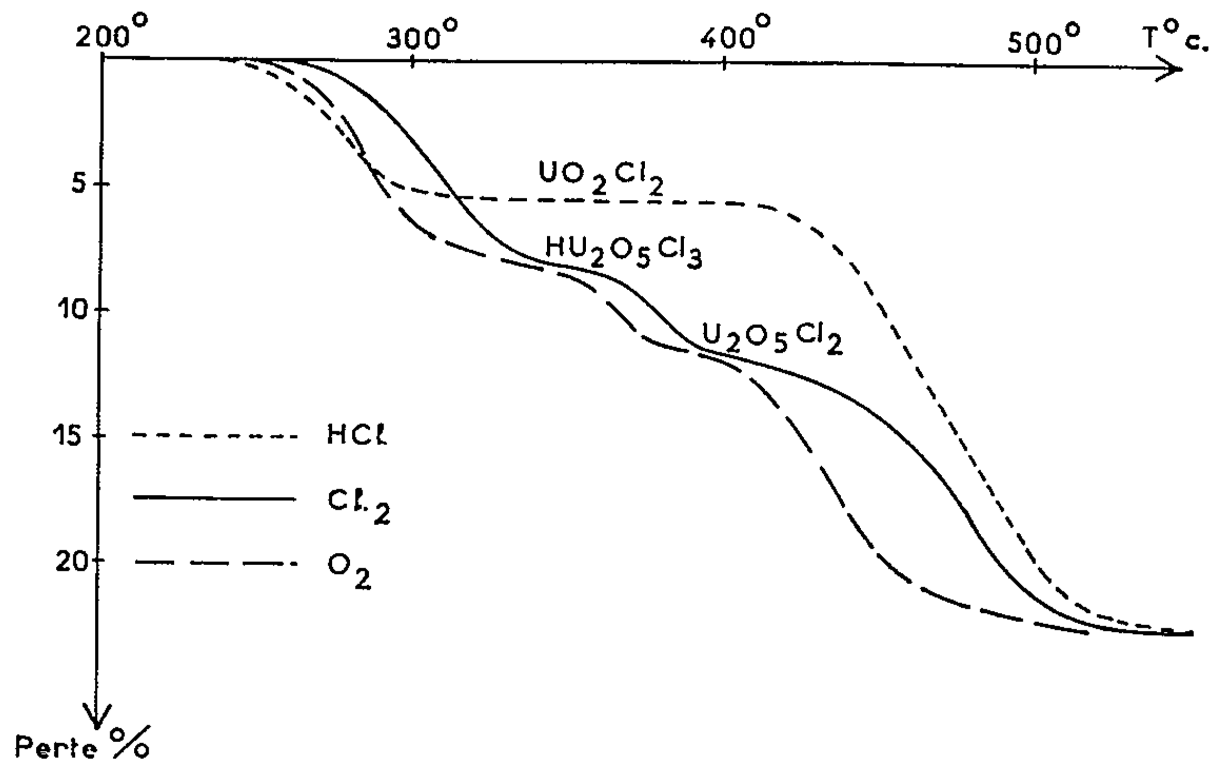



Fig. 1. — Décomposition thermique de $UO_2Cl_2$, $H_2O$ à 120° C/h.

respectivement, sous courant d'azote sec, à $U_2O_5Cl_2$, $4H_2O$, à 40°C, et à $HU_2O_5Cl_3$, $4H_2O$, à 120°C; la déshydratation se poursuit et vers 160°C, on obtient les dihydrates, puis, au-dessus de 200°C, les composés anhydres. Ceux-ci, sous courant d'azote saturé de vapeur d'eau, s'hydrolysent, à 300°C, avec formation d'oxyde $UO_3$ amorphe :

$$HU_2O_5Cl_3 + H_2O \rightarrow 2UO_3 + 3HCl,$$
$$U_2O_5Cl_2 + H_2O \rightarrow 2UO_3 + 2HCl.$$

Ils réagissent tous deux avec le gaz chlorhydrique, à 250°C, pour donner le chlorure d'uranyle anhydre.

L'étude comparative de la fixation de l'ammoniac sur les quatre composés : $UO_2Cl_2$, $H_2O$ (ou $H_2UO_3Cl_2$), $HU_2O_5Cl_3$, $U_2O_5Cl_2$ et $UO_2Cl_2$ (1), en permet une différenciation plus nette. Elle a été réalisée à la balance Mac Bain, sous la pression d'une atmosphère de gaz ammoniac et à la température ambiante. Dans chaque cas, le poids de l'échantillon croît constamment puis tend, au bout d'environ 20 h, vers une limite; on met ainsi en évidence un ammoniacate, non isolable du reste, car, sous courant

d'azote sec, il conduit par perte d'ammoniac, à un autre composé défini. Nous schématisons les réactions

$$H_2UO_3Cl_2 \xrightarrow{NH_3} (NH_4)_2UO_3Cl_2, 2NH_3 \xrightarrow{N_2} (NH_4)_2UO_3Cl_2, NH_3, \quad (I)$$

$$UO_2Cl_2 \xrightarrow{NH_3} UO_2Cl_2, 5NH_3 \xrightarrow{N_2} UO_2Cl_2, 4NH_3, \quad (II)$$

$$HU_2O_5Cl_3 \xrightarrow{NH_3} (NH_4)U_2O_5Cl_3, 7NH_3 \xrightarrow{N_2} (NH_4)U_2O_5Cl_3, 4NH_3, \quad (III)$$

$$U_2O_5Cl_2 \xrightarrow{NH_3} U_2O_5Cl_2, 4NH_3 \xrightarrow{N_2} U_2O_5Cl_2, 2NH_3. \quad (IV)$$

La décomposition thermique, sous azote, des composés (I), (II), (III) et (IV) a été étudiée; on obtient les résultats suivants :

$$(I) \xrightarrow{80^\circ} (NH_4)_2UO_3Cl_2,$$

$$(II) \xrightarrow{80^\circ} UO_2Cl_2, 3NH_3 \xrightarrow{170^\circ} UO_2Cl_2, 2NH_3 \xrightarrow{200^\circ} UO_2Cl_2, NH_3,$$

$$(III) \xrightarrow{90^\circ} (NH_4)U_2O_5Cl_3, 2NH_3 \xrightarrow{180^\circ} (NH_4)U_2O_5Cl_3, NH_3 \xrightarrow{240^\circ} (NH_4)U_2O_5Cl_3,$$

(IV) perd son ammoniac sans qu'on puisse observer d'intermédiaire défini.

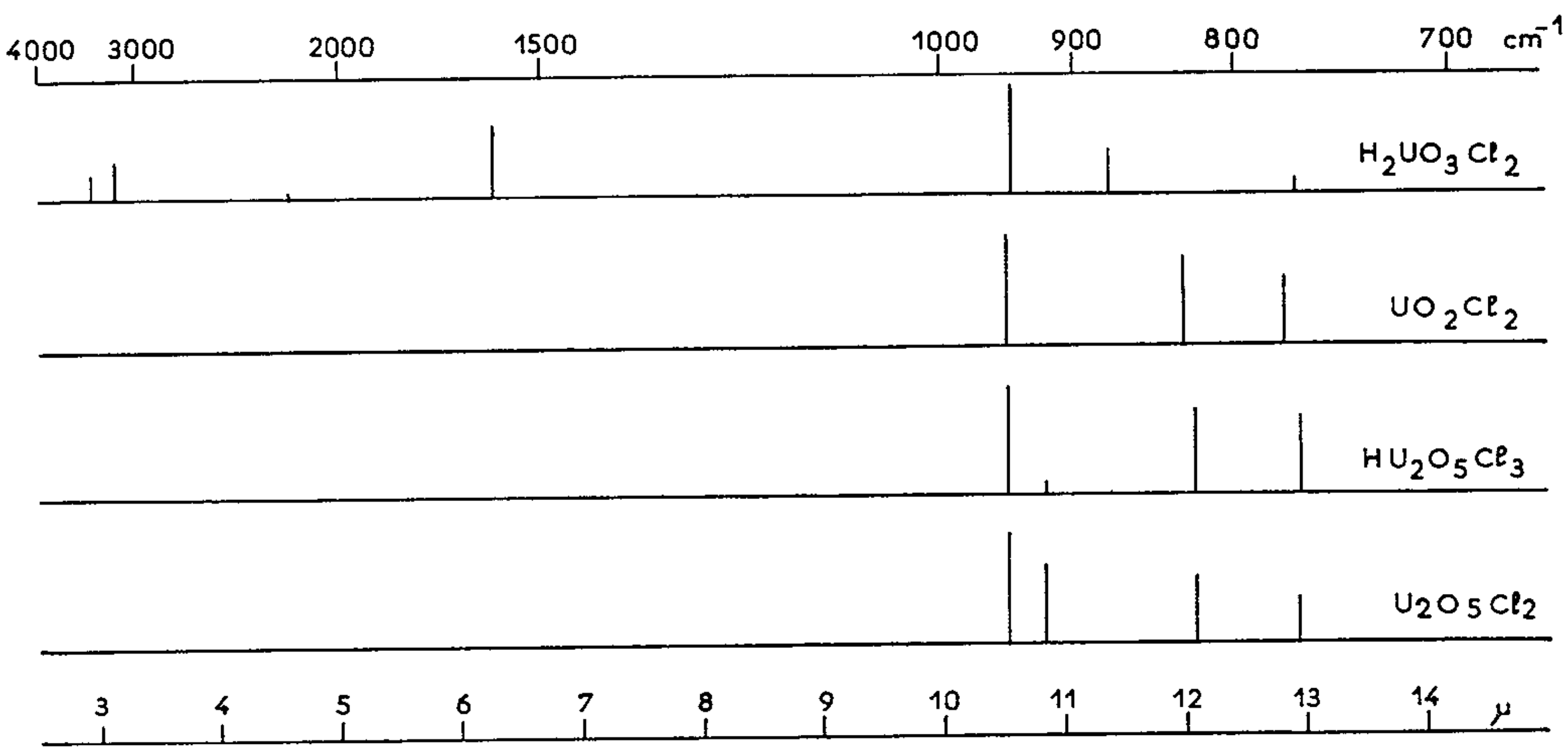



Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge.

Tous ces composés, à l'exception de $(NH_4)U_2O_5Cl_3$, sont amorphes aux rayons X. Leurs spectres d'absorption infrarouge ont été étudiés (technique nujol) entre 2,5 et 15 μ. Ils présentent tous la vibration asymétrique de l'uranyle vers 880-890 $cm^{-1}$, et permettent de distinguer les ions $NH_4^+$ (3100 et 1400 $cm^{-1}$) des molécules $NH_3$ complexées (3300, 1600 et surtout 1200 $cm^{-1}$, caractéristique des « ammines »).

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) J. J. KATZ et E. RABINOWITCH, *The Chemistry of Uranium* (part 1), N. N. E. S., Div. 8, 5, 1951, p. 578 et 582-583.

(2) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, XV, fasc. 2, 1961, p. 431.

(*Laboratoire de Chimie minérale B de la Faculté des Sciences de Rennes*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Conductivité électrique des oxydes d'uranium à haute température : relation avec les pressions partielles d'oxygène d'équilibre et la composition chimique.* Note (*) de MM. **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient les variations de la conductivité électrique de $UO_{2+x}$ et $U_3O_8$ en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre entre 800 et 1200°C. A température constante, $C_{UO_{2+x}} = C_{UO_{2,0}} + Kx$ (K = Cte).

Au-dessus de 600°C, les phases stables du diagramme uranium-oxygène sont $UO_2$ et $U_3O_8$. Ces oxydes sont des composés non stœchiométriques dont les limites de composition dans l'échelle des concentrations en oxygène sont comprises pour $UO_2$ entre $UO_{2,0}$ et $UO_{2,25}$ ($U_4O_9$) et pour $U_3O_8$ entre $UO_{2,61}$ et $UO_{2,65}$. De nombreux auteurs [(1) à (7)] ont déterminé la variation de la composition chimique de ces oxydes en fonction de la température et de la pression d'oxygène d'équilibre.

A haute température, la conductivité électrique de ces oxydes non stœchiométriques est essentiellement fonction de leur composition chimique, donc des deux facteurs de l'équilibre : la température et la pression d'oxygène. La conductivité électrique des phases $UO_2$ et $U_3O_8$ a été étudiée à partir d'expériences isothermes effectuées sur des pellicules polycristallines, déposées sur un support inerte en glucine, en équilibre avec des pressions d'oxygène variables et connues. Cette méthode permet de déterminer la conductivité électrique relative d'un oxyde fritté et d'en suivre les variations en fonction de la pression d'oxygène [(8), (9), (10)]. Les contacts électriques entre l'oxyde d'uranium et les fils de platine de mesure sont réalisés par l'intermédiaire d'une faible épaisseur d'un oxyde de fer conducteur (protoxyde $Fe_{1-y}O$ ou $Fe_3O_4$ suivant la pression d'oxygène). Pratiquement, cette jonction est obtenue en recouvrant les fils de platine par une spirale continue de fil de fer très fin; après oxydation du fer et dépôt de l'oxyde d'uranium sur le support, l'ensemble est fritté par simple chauffage à 1200°C. Les contacts successifs ainsi réalisés platine — $Fe_{1-y}O$ ou $Fe_3O_4$ — oxyde d'uranium sont excellents par suite de la grande réactivité des oxydes de fer à haute température (contact oxyde de fer-oxyde d'uranium) et des phénomènes de diffusion du fer dans le platine (contact platine-oxyde de fer). La présence de cette pellicule de protoxyde de fer ou de magnétite aux contacts n'influe pratiquement pas sur les valeurs des résistances électriques mesurées des oxydes d'uranium, car $Fe_{1-y}O$ et $Fe_3O_4$ sont des composés semi-conducteurs de haute conductivité [(11) et (12)].

Les pressions partielles d'oxygène réalisées par des mélanges oxygène-argon et $H_2$-$H_2O$-argon [(8), (9), (10)] sont déterminées directement dans le four laboratoire par la méthode continue d'analyse de traces d'oxygène ou d'hydrogène mise au point par nous-mêmes (13). Cette méthode qui utilise les propriétés de la résistance électrique d'un fil d'oxyde de cobalt

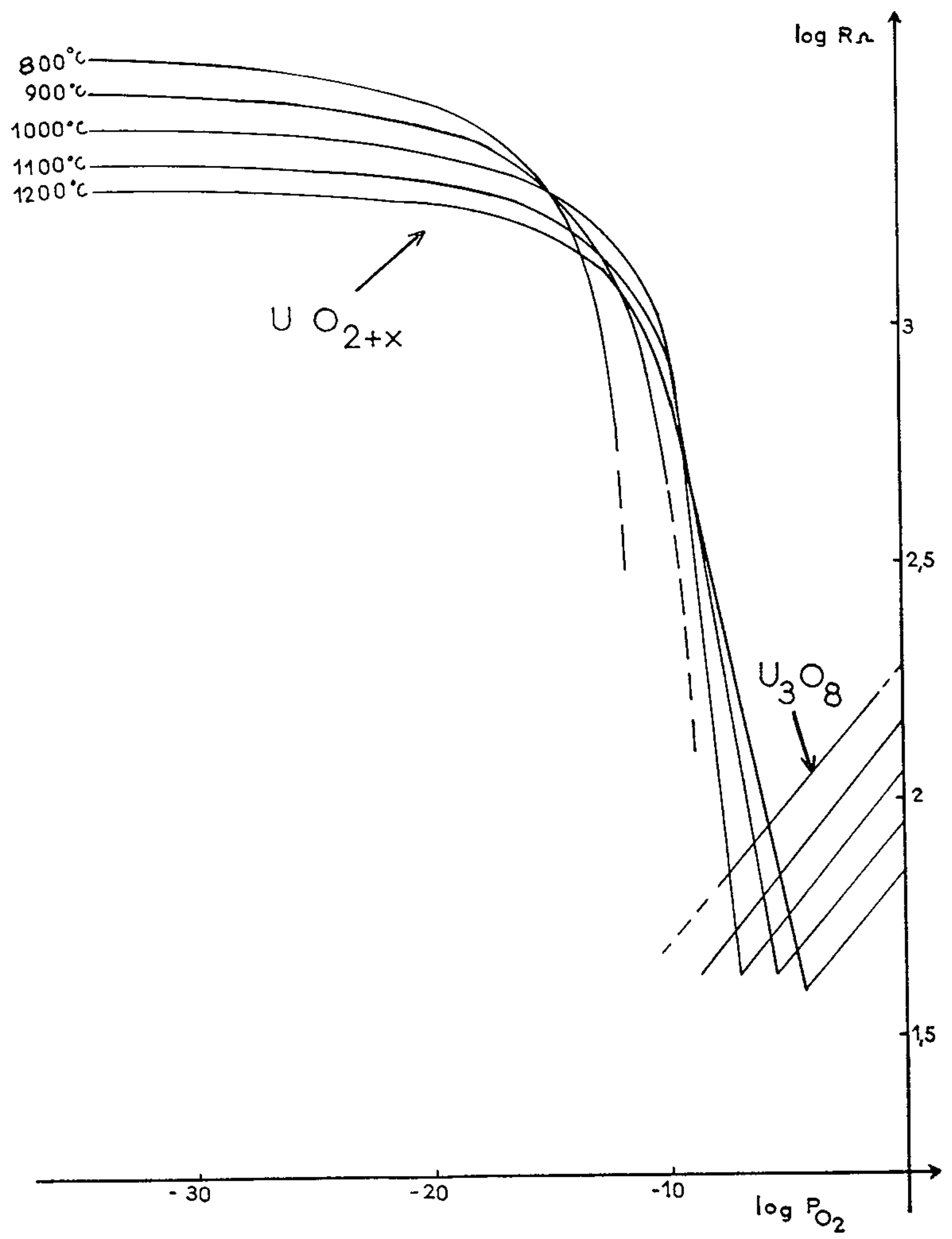



Fig. 1. — Variations isothermes de $R_{UO_{2+x}}$ et $R_{U_3O_8}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (pour ne pas surcharger la figure, les points expérimentaux ne sont pas indiqués).

à 1000°C permet l'analyse continue de pressions d'oxygène comprises entre 1 et $10^{-12}$ atm.

Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure 1 où nous avons tracé, entre 800 et 1200°C, les variations isothermes de la résistance électrique des oxydes d'uranium en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre. $U_3O_8$ est un semi-conducteur de type *n* par défaut d'oxygène et $UO_{2+x}$ est un semi-conducteur de type *p* par excès d'oxygène.

Pour des pressions d'oxygène inférieures à $10^{-25}$ atm (hydrogène sec), la résistance électrique de la phase $UO_2$ ne varie pratiquement plus et correspond à $UO_2$ stœchiométrique.

Nous constatons que la différence des conductivités isothermes des oxydes $UO_{2+x}$ et $UO_{2,0}$, $C_{UO_{2+x}} - C_{UO_{2,0}}$, quantité égale à une constante près à $(1/R_{UO_{2+x}}) - (1/R_{UO_{2,0}})$ est fonction de la pression partielle

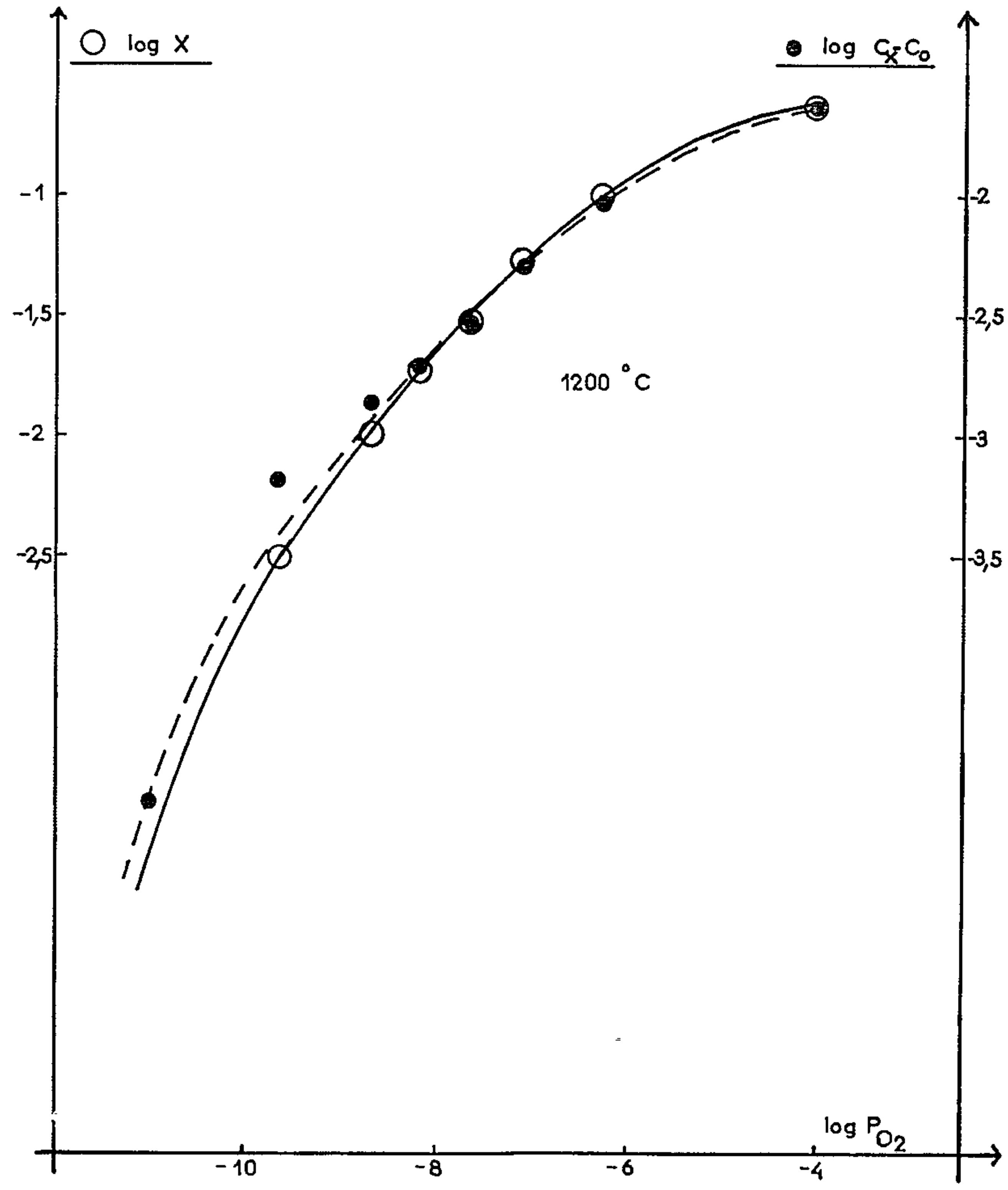



Fig. 2. — Comparaison des variations de $C_{UO_{2+x}} - C_{UO_{2,0}}$ et de $x$ (de $UO_{2+x}$) en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre.
$x = f(PO_2)$, courbe en trait continu;
$C_{UO_{2+x}} - C_{UO_{2,0}} = f(PO_2)$, courbe en traits discontinus.

d'oxygène d'équilibre. Nous avons comparé les variations isothermes de la quantité $C_{UO_{2+x}} - C_{UO_{2,0}}$ en fonction des pressions d'oxygène avec celles de $x$. La non-stœchiométrie de $UO_{2+x}$ a été fréquemment étudiée et la fonction $x = f(PO_2)$ est connue avec précision pour $x < 0,15$ [(1) à (7)]. La figure 2 montre que les variations de $C_{UO_{2+x}} - C_{UO_{2,0}}$ et de $x$ en fonction de $PO_2$ sont identiques (courbes pratiquement superposées). Il s'ensuit qu'à température constante

$$C_{UO_{2+x}} - C_{UO_{2,0}} = Kx \qquad (K = \text{Cte}) \quad (\textit{fig. } 3).$$

Ce résultat est à rapprocher de celui trouvé précédemment par J. Aubry et F. Marion [(11), (12)] pour le protoxyde de fer $Fe_{1-y}O$, oxyde non stœchiométrique par lacunes de fer ($C_{Fe_{1}-O} = Ky$, avec $y$ compris entre 0,05 et 0,12).

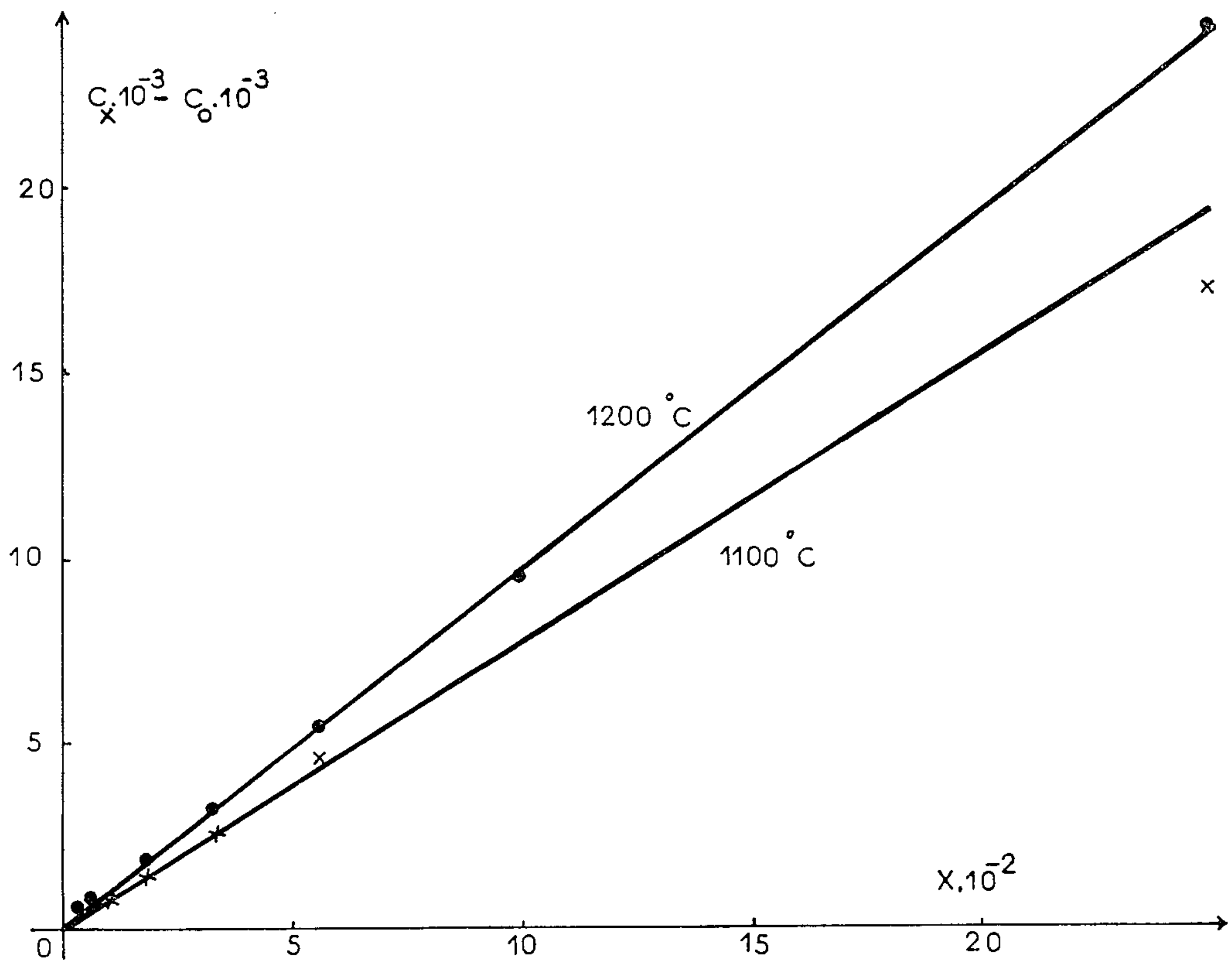



Fig. 3. — Relation $C_{UO_{2+x}} - C_{UO_{2,0}} = Kx$ à 1100 et 1200°C (la valeur de $x$ de $UO_{2+x}$ en équilibre avec la phase $U_3O_8$ a été prise égale à 0,25).

(*) Séance du 13 avril 1964.


(1) W. Blitz et H. Muller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 163, 1927, p. 257.
(2) P. E. Blackburn, *J. Phys. Chem.* 62, 1958, p. 897.
(3) S. Aronson et J. Belle, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 151.
(4) L. E. J. Roberts et A. J. Walter, *A. E. R. E.*, R 3345, 1960.
(5) E. Aukrust, T. Forland et K. Hagemark, *Inst. silicate Sci. tech.*, Univ. Norway, Trondheim.
(6) P. Gerdaniam et M. Dode, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 665.
(7) A. M. Anthony, R. Kiyoura et T. Sata, *J. Matér. nucl. Pays-Bas*, 10, n° 1, 1963, p. 8-14.
(8) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3589.
(9) Mlle N. Wallet et F. Marion, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2668-2672.
(10) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
(11) J. Aubry et F. Marion, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1778.
(12) F. Marion, *Thèse*, Nancy, 1955; *Documentation métallurgique*, n° 24, 4e semestre 1955.
(13) A. Duquesnoy et F. Marion, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 77-79.


*(Faculté des Sciences de Lille et C. S. U. d'Amiens.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude structurale des thiospinelles* $Fe_xCd_{1-x}Cr_2S_4$. Note (*) de MM. **Gérard Lapluye** et **Louis Abello**, présentée par M. Georges Champetier.

Ces composés appartiennent au groupe d'espace $Fd\,3m\,(O_h^7)$, et possèdent la structure spinelle directe; leurs densités picnométriques et cristallographiques, ainsi que le paramètre cristallin varient linéairement avec la teneur en fer.

Dans un Mémoire antérieur [1], nous avons exposé le mode de préparation d'une série de thiospinelles mixtes de formule générale $Zn_xCd_{1-x}Cr_2S_4$, et les résultats de leur étude structurale. Les thiochromites mixtes de fer et de cadmium $Fe_xCd_{1-x}Cr_2S_4$ font l'objet de la présente Note. Comme les précédents, ils sont obtenus par réaction en phase solide d'un mélange des sulfures $Cr_2S_3$, CdS et FeS, et dans les mêmes conditions. La préparation des sulfures de cadmium et de chrome a été décrite dans [1]. Le sulfure de fer est précipité par $H_2S$, à partir d'une solution aqueuse de sulfate ferreux, stabilisée à pH 4,5, et à une température d'environ 20°C. Après lavage, il est séché et stocké en atmosphère inerte.

Les thiospinelles sont identifiées à l'aide des spectres Debye-Scherrer. Les paramètres ont été mesurés par la méthode de l'étalon interne. Pour les différents termes de la série, on obtient :

| $x$ | 0 | 0,25 | 0,4 | 0,5 | 0,75 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Paramètre ($a$) (Å) | 10,207 | 10,158 | 10,115 | 10,096 | 10,04 | 9,982 |

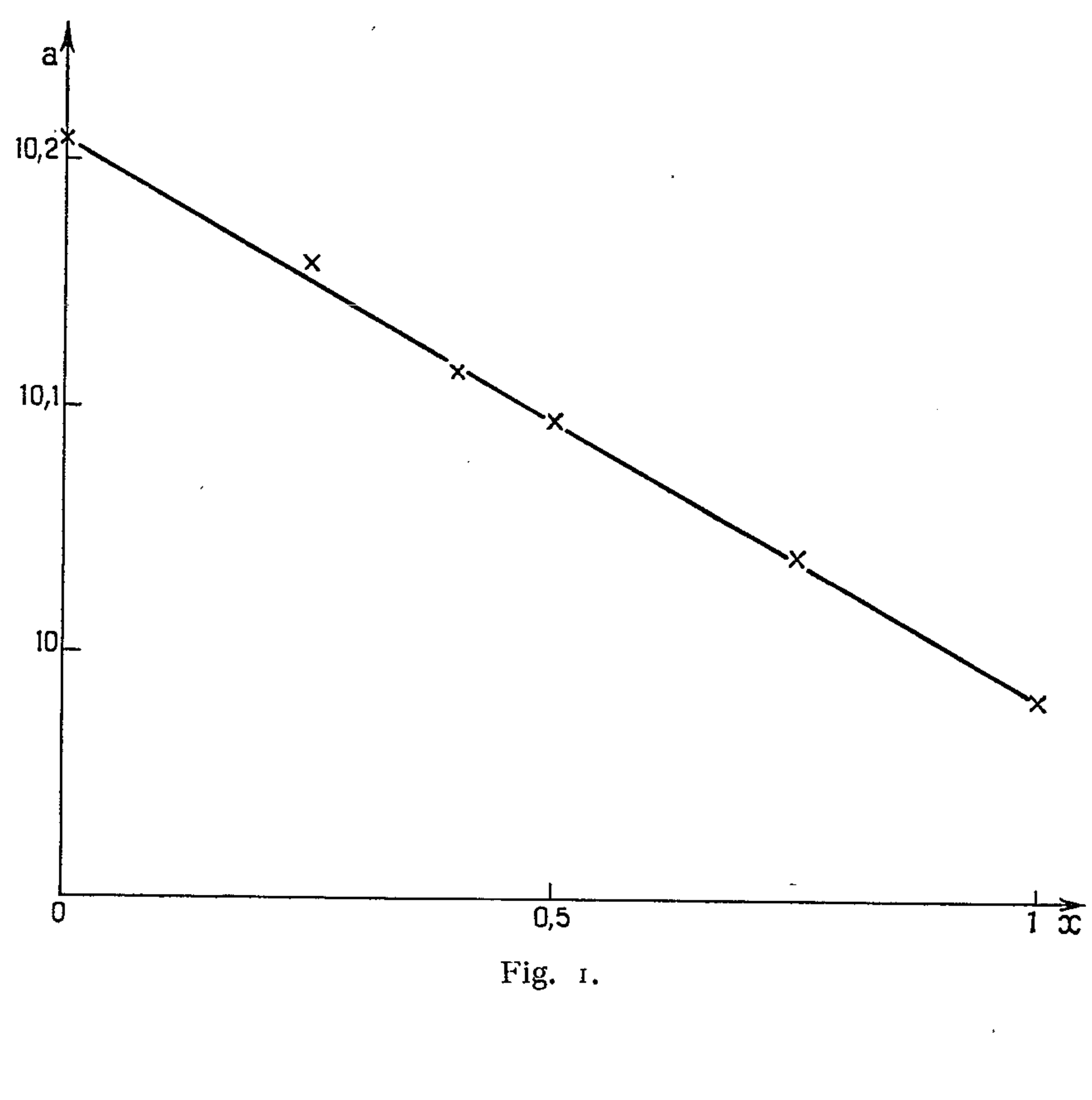



Fig. 1.

Le paramètre décroît proportionnellement avec l'augmentation de $x$ (*fig.* 1). La répartition des raies est caractéristique du groupe d'espace F*d* 3*m*, ($O_h^7$). De même que dans le système $Zn_xCd_{1-x}Cr_2S_4$, on note une diminution linéaire des densités picnométriques (droite discontinue) et cristallographiques (droite continue) avec l'accroissement de la teneur en fer (*fig.* 2). La mesure de l'intensité des raies a été effectuée à partir de diffractogrammes obtenus avec un goniomètre enregistreur couplé à un diffractomètre de rayons X. Des calculs identiques à ceux utilisés dans [1]

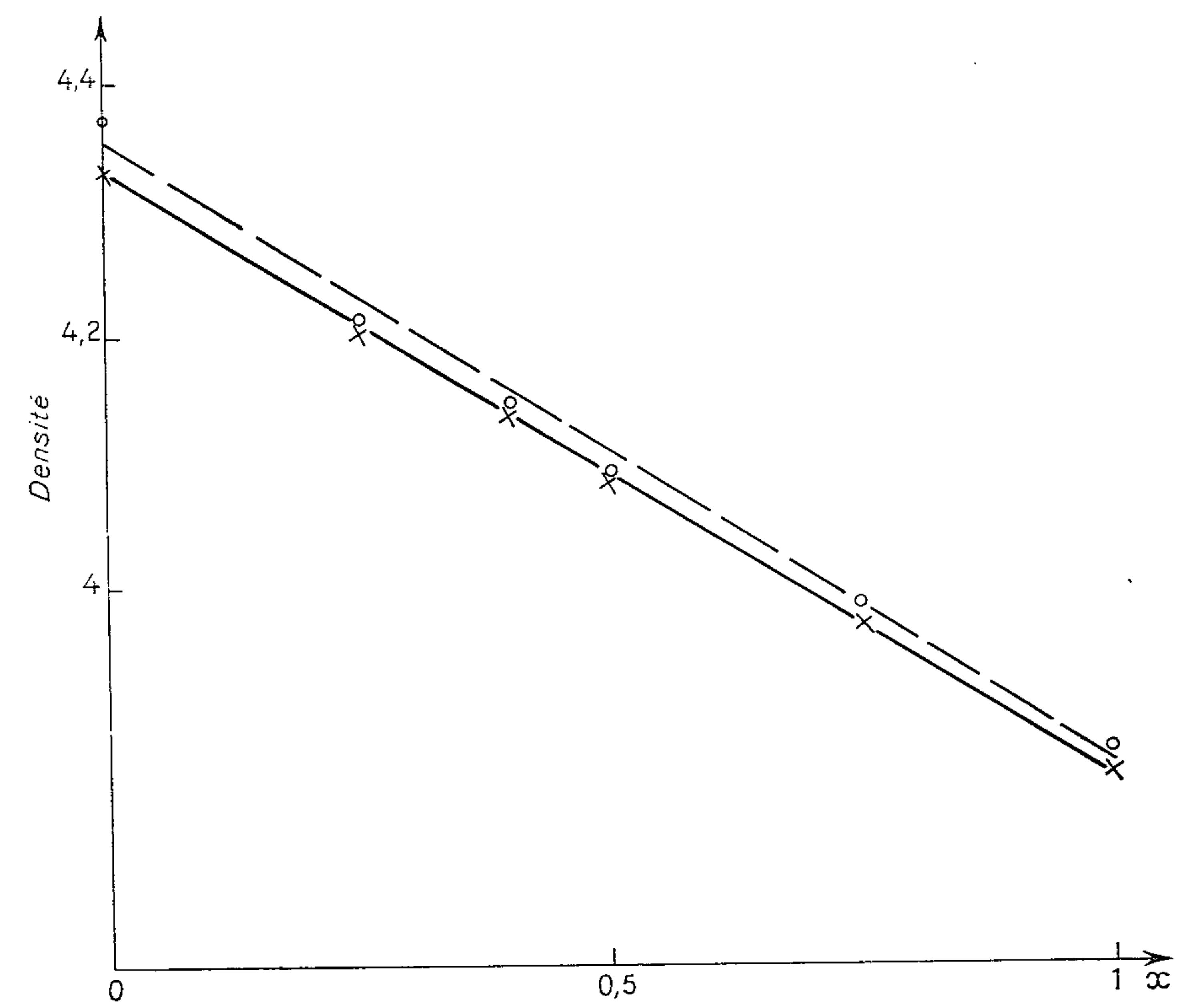



Fig. 2.

nous amènent à constater qu'à partir de $x = 0,5$, les rapports $I/I_0$, dans les deux cas — structure directe et structure inverse — sont peu différents, sauf pour quelques raies sensibles. Nous avons donc été conduits à utiliser la méthode employée par Bertaut [2]. Ce mode de calcul appliqué aux données des spectres de $FeCr_2S_4$ et $Fe_{0,5}Cd_{0,5}Cr_2S_4$ fournit les valeurs suivantes :

| | $FeCr_2S_4$. | | | $Fe_{0,5}Cd_{0,5}Cr_2S_4$. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Direct. | Observé. | Inverse. | Direct. | Observé. | Inverse. |
| $\frac{I_{400}}{I_{220}}$ | 1,678 | 1,79 | 2,358 | 0,575 | 0,512 | 3,18 |
| $\frac{I_{422}}{I_{400}}$ | 0,242 | 0,221 | 0,161 | 0,70 | 0,591 | 1,295 |
| $\frac{I_{422}}{I_{440}}$ | 0,137 | 0,16 | 0,102 | 0,226 | 0,243 | 0,878 |

Il en résulte que ces thiospinelles possèdent la structure directe.

Les rayons ioniques du fer ferreux et du zinc sont très voisins, ($r_{Fe^{2+}}$ = 0,83 Å, $r_{Zn^{2+}}$ = 0,82 Å), les structures cristallines de $FeCr_2S_4$ et de $ZnCr_2S_4$ sont du même type, leurs paramètres sont presque identiques ($a_{FeCr_2S_4}$ = 9,982, $a_{ZnCr_2S_4}$ = 9,974). On peut en conséquence admettre que le paramètre $u$ de $FeCr_2S_4$ a la même valeur, $u$ = 0,389, que celle calculée pour le thiochromite de zinc.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) G. Lapluye et L. Abello, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1062.
(2) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.

*(Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay).*

CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction de l'oxygène pur sur le monocarbure d'uranium massif.* Note (*) de MM. **Jean Besson**, **Claude Moreau** et **Joseph Philippot**, transmise par M. Louis Néel.

L'oxydation complète de petits parallélépipèdes de monocarbure d'uranium, élaborés par fusion à l'arc, est étudiée entre 550 et 800°C, sous une pression de 100 mm de mercure. Il se forme, selon la température, un oxyde $U_3O_8$ sur- ou sous-stœchiométrique. La réaction suit une cinétique linéaire, avec une énergie d'activation de 21,7 ± 1 kcal/mole. La constante de vitesse $k$ est liée à la pression $p$ du gaz par la relation

$$k = \left(\frac{Ap}{1+Bp}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Le monocarbure d'uranium reste un matériau fissile prometteur. Nous nous sommes proposés d'étudier son oxydation par l'oxygène sec.

Les quelques renseignements disponibles à ce sujet paraissent encore peu cohérents [(1) à (4)]. Il faut en chercher la raison dans la grande diversité de préparation, donc de texture, des carbures utilisés.

Nous avons, *a priori*, rejeté les produits préparés par frittage, à cause de leur porosité variable, peu reproductible. Les billes fabriquées au chalumeau à plasma, quant à elles, se fragmentent souvent dès le début de la réaction et sont donc inutilisables.

Les produits obtenus par fusion ne présentent pas ces inconvénients. La comparaison d'échantillons de monocarbure élaborés par bombardement électronique d'une part, par fusion à l'arc d'autre part, a montré que le front de réaction est mieux défini pour les seconds. C'est ceux que nous avons utilisés (5). Leur densité est très voisine de la densité théorique et leur composition correspond à la formule $UC_{1,02}$.

Leur vitesse d'oxydation dans l'oxygène pur et sec a été mesurée par thermogravimétrie sur des petits parallélépipèdes soigneusement polis. La pression d'oxygène a été d'abord fixée en régime statique à 100 mm de mercure, le domaine de température étudié s'étendant de 550 à 800°C.

Le produit de la réaction totale, étudié aux rayons X et par analyse chimique, est un oxyde appartenant au domaine de $U_3O_8$ ($UO_{2,66}$). Le rapport O/U décroît quand la température s'élève. Il existe toujours une faible quantité de carbone libre résiduel. Le tableau suivant résume ces résultats :

| | Température (°C). | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 550. | 600. | 650. | 700. | 750. | 800. |
| C résiduel en % du produit final ....... | 0,32 | 0,47 | 0,22 | 0,20 | 0,32 | 0,21 |
| Rapport molaire $\frac{O}{U}$ de l'oxyde formé... | 2,77 | 2,77 | 2,72 | 2,73 | 2,63 | 2,60 |

Si la réaction est interrompue au cours de son avancement on observe une figure d'oxydation en croix de Malte plus ou moins déformée (*fig.* 1).

On peut détacher l'oxyde peu adhérent. Les rayons X décèlent alors, à la surface du monocarbure sous-jacent, la présence de dioxyde $UO_2$ représentant peut-être le produit initial de la réaction. Par contre, dans les fragments détachés d'oxyde, seul $U_3O_{8\pm x}$ est identifiable.

La figure 2 indique en fonction du temps, pour différentes températures, l'épaisseur *e* du carbure disparu sur chaque face [*cf.* (6)]. La cinétique d'oxydation est linéaire pour toutes les températures étudiées et pour toute la durée de la réaction, durée déterminée, *a priori*, par l'intersection

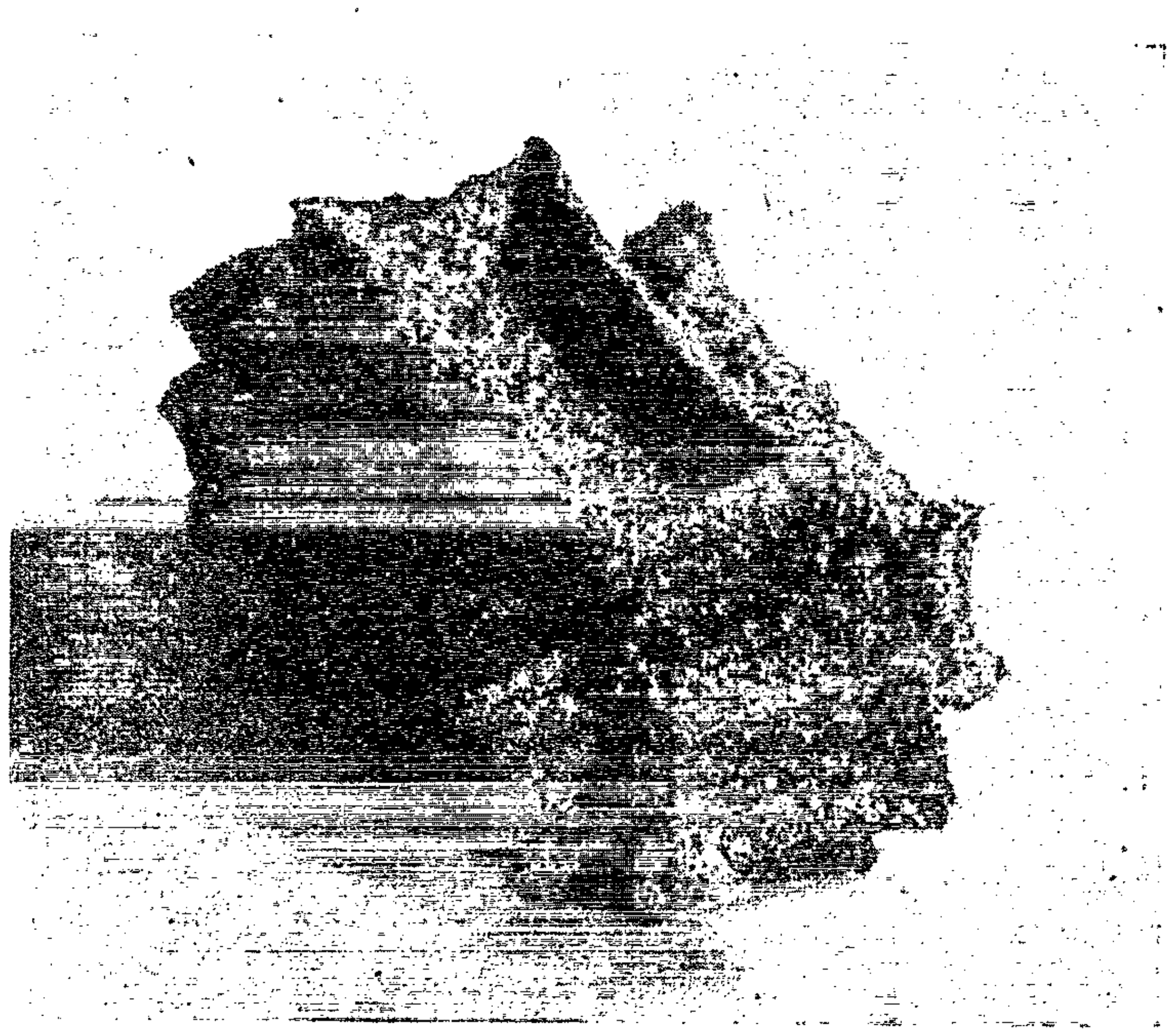


Fig. 1.

de la droite $e = f(t)$ avec la ligne en tirets représentant, pour chaque échantillon, sa demi-épaisseur.

La constante de vitesse *k*, déduite des courbes précédentes, varie avec la température suivant la loi d'Arrhénius. L'alignement des points est très satisfaisant, l'énergie d'activation étant de $21,7 \pm 1$ kcal.mole$^{-1}$.

L'influence de la pression sur la vitesse de réaction a été étudiée à 700°C en régime dynamique : l'oxygène est alors dilué par de l'argon, de façon à faire varier sa pression partielle de 10 à 700 mm de mercure, la pression totale restant constante (1 atm). L'échantillon est, au préalable, porté à 700°C dans le gaz inerte seul. La figure 3 montre l'allure de la courbe $k = f(p)$ obtenue. Comme l'indique le bon accord qui existe entre les points expérimentaux et les points calculés, *k* et *p* sont liés par la relation

$$k = \left(\frac{Ap}{1 + Bp}\right)^{\frac{1}{2}},$$

où A et B sont des constantes, ce qui suggère immédiatement ([7]), par analogie avec l'équation de Langmuir, une relation entre la vitesse d'oxydation et la quantité de gaz adsorbée $q$. A l'appui de cette hypo-

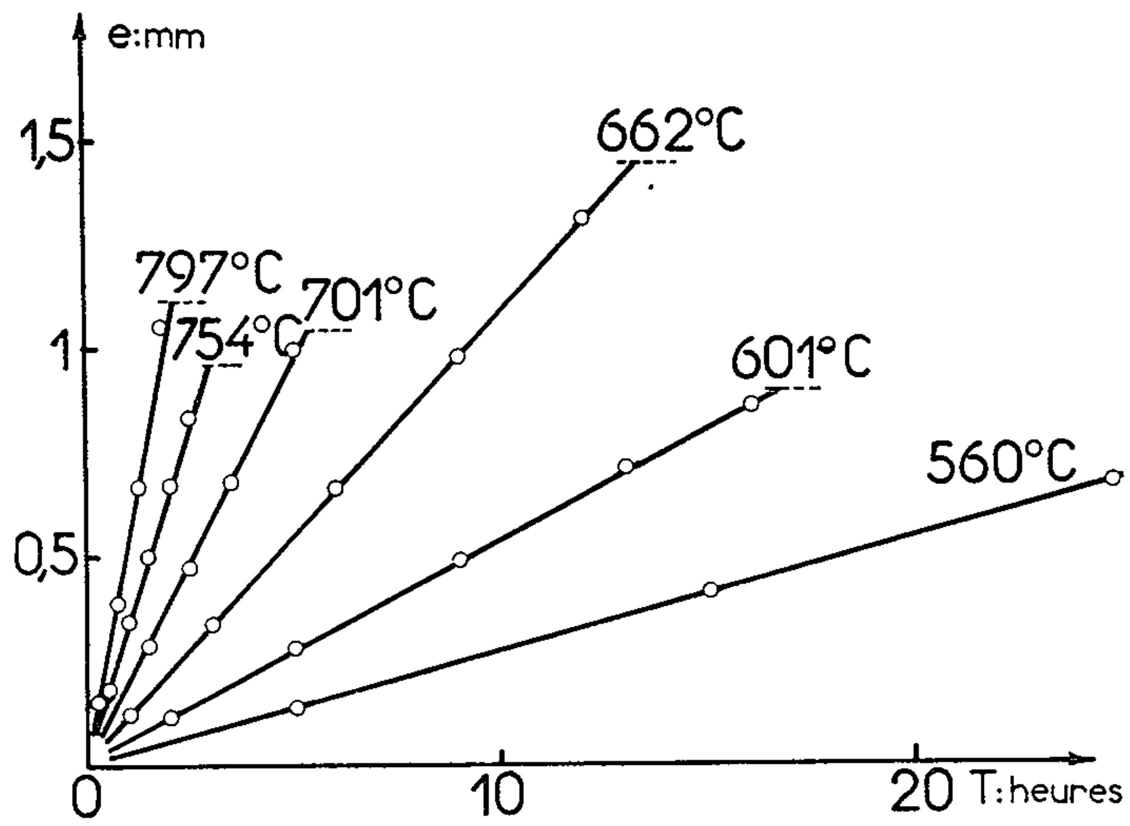



Fig. 2.

thèse, on peut d'ailleurs noter que, à température et pression d'oxygène données, la vitesse de réaction est plus faible en présence qu'en l'absence d'argon, le gaz inerte utilisé comme diluant pouvant s'adsorber concurremment avec l'oxygène.

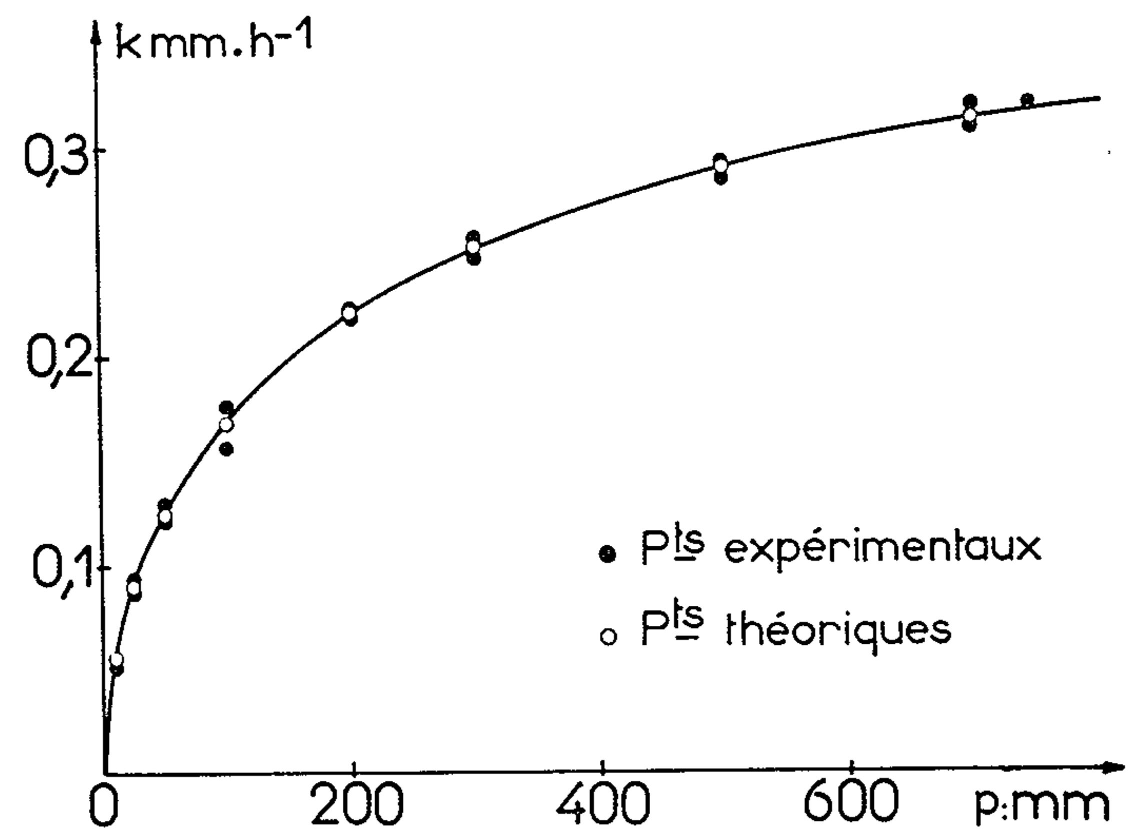



Fig. 3.

La loi linéaire trouvée peut résulter ici, comme toujours, soit d'un véritable régime d'interface, soit d'un régime diffusionnel dans une couche couvrante d'épaisseur constante, La présence de l'exposant 1/2 dans la relation $k = f(t)$ tend cependant à faire préférer la deuxième hypothèse.

La diffusion serait celle des ions $O^{2-}$ dans un réseau d'oxyde bien que l'exposant $1/n$ prévu dans ce cas par la théorie (7) soit différent de $1/2$.

L'existence d'une couche de dioxyde de $UO_2$ très adhérente sur le carbure et bien distincte de l'oxyde $U_3O_8$ conduit également à préférer la deuxième hypothèse. Dans ces conditions, les processus élémentaires seraient :

— à l'interface $UO_2$ — $U_3O_8$ :

$$3UO_2 + 2O_2 + 4e \rightarrow U_3O_8 + 2O^{2-};$$

— à l'interface UC — $UO_2$ :

$$UC + 2O^{2-} \rightarrow UO_2 + 4e.$$

Le dioxyde n'est évidemment stable dans une atmosphère d'oxygène qu'au voisinage du réducteur UC. La présence de carbone libre produit par la réaction contribue également à sa stabilité. Il est certain cependant qu'il ne doit être stœchiométrique qu'au contact immédiat du carbone. Il devient de plus en plus surstœchiométrique quand on s'en éloigne et ne peut donc dépasser une certaine épaisseur (très faible) sans se transformer en $U_3O_8$.

Quant à la pénétration de l'oxygène moléculaire jusqu'à l'interface $UO_2$-$U_3O_8$, elle semble se faire latéralement, l'oxyde $U_3O_8$, bien que compact, ayant une texture nettement feuilletée. Cette pénétration latérale expliquerait, en outre, la déformation des croix de Malte, les arêtes étant alors soumises à une attaque préférentielle qui doit les soulever par rapport au centre de faces.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) J. Birch-Holt, Rapport U. C. R. L., 6511 T, 1962.
(2) E. W. Murbach, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 487-491.
(3) K. A. Peakall et J. E. Antill, *J. Less Common Metals*, 4, 1962, p. 426.
(4) Tripler, Rapport B. M. I. n° 1313, 1959.
(5) Monocarbure d'uranium type J. E. N. préparé par la C. I. C. A. F.
(6) C. Moreau et J. Philippot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5366.
(7) Besson et M. Soustelle, Assemblée annuelle de la Société chimique de France, Pau, 1963.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269.)

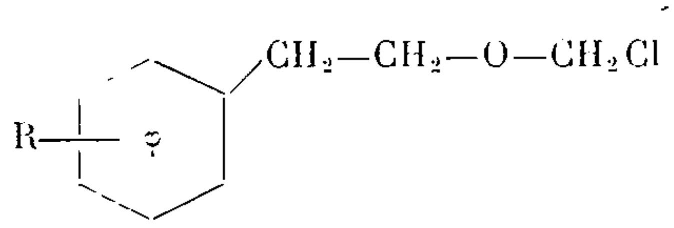
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et la réduction d'isochromanones-4.*

Note (*) de MM. **Jean Colonge**, **Gérard Descotes** et **Michel Fournier**, présentée par M. Marcel Delépine.

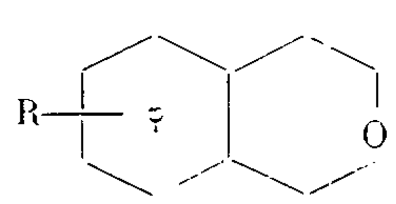
La chlorométhylation des α-cétols aromatiques conduit directement aux isochromanones-4; les réducteurs tels que l'hydrogène en présence de catalyseurs, l'aluminohydrure de lithium et les composés magnésiens mixtes provoquent l'ouverture de l'hétérocycle avec formation d'α-glycols déshydratables en aldéhydes.

On sait [(1), (2)] qu'en traitant par l'acide chlorhydrique anhydre un mélange de « trioxyméthylène » et d'alcool aryléthylique, il est possible d'obtenir, selon la température réactionnelle, soit l'éther chlorométhylique (I), soit l'isochromanne (II).

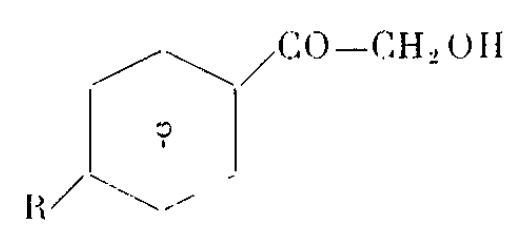
Nous avons constaté qu'en substituant un aroylcarbinol (III) à l'alcool aryléthylique, on aboutit à l'isochromanone-4 (IV) sans qu'on puisse isoler l'éther chlorométhylique (V).



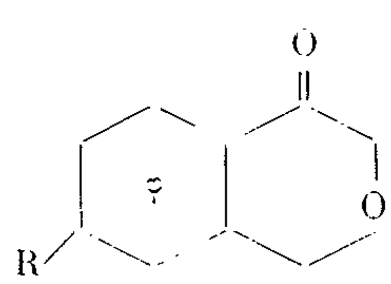

(I)



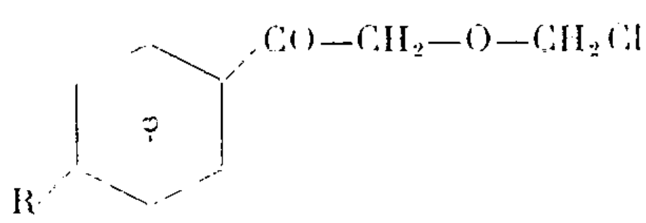

(II)



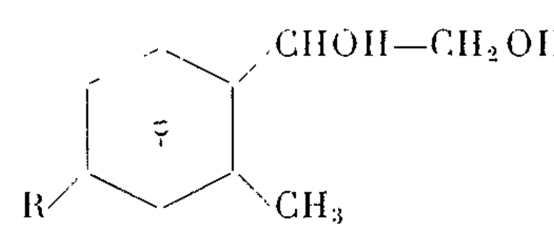

(III)



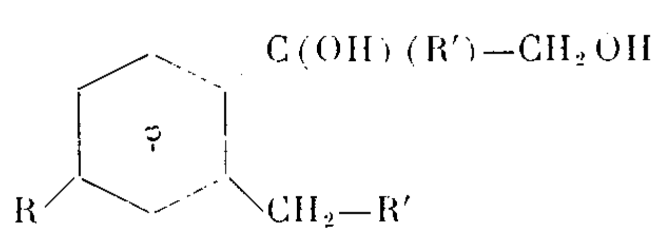

(IV)



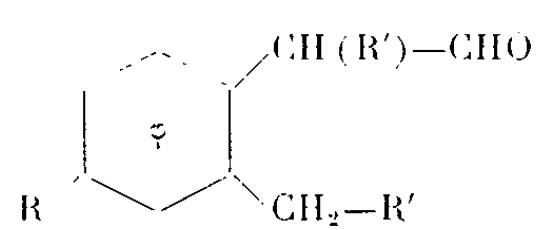

(V)




(VI)




(VII)




(VIII)

Dans les isochromannes (II), l'hétérocycle est relativement stable; par contre, dans les isochromanones-4, il est facilement ouvert par l'hydrogénolyse qu'on peut réaliser soit par l'hydrogène en présence de nickel (sans pression et à 20°), soit par l'aluminohydrure de lithium; on obtient ainsi des α-glycols primaires-secondaires (VI) avec des rendements de 90%. Cette hydrogénolyse est donc favorisée par la présence du groupe carbonyle et elle peut être rapprochée de celle des éthers-oxydes benzyliques par le sodium et l'alcool (3).

Si l'on traite les isochromanones-4 par les réactifs de Grignard, il y a également ouverture de l'hétérocycle et l'on aboutit à des α-glycols primaires-tertiaires (VII) avec des rendements de 90 %.

Les α-glycols (VI) et (VII) sont déshydratés, en milieu acide, et conduisent aux aldéhydes (VIII).

*Isochromanone-4* $C_9H_8O_2$ (IV, R = H) : Liquide, $É_{14}$ 99°; $d_4^{25}$ 1,098; $n_D^{25}$ 1,5314; *semicarbazone*, F 222° (alcool dilué); *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 181° (alcool).

*Méthyl*-7 *isochromanone*-4 $C_{10}H_{10}O_2$ (IV, R = $CH_3$) : Liquide, $É_{16}$ 120°; $d_4^{25}$ 1,072; $n_D^{25}$ 1,534; *semicarbazone*, F 228° (alcool dilué); *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 196° (alcool).

*o-tolyléthanediol* $C_9H_{12}O_2$ (VI, R = H) : Solide, F 90°,5 (benzène).

(*o-p-diméthyl*) *phényléthanediol* $C_{10}H_{14}O_2$ (VI, R = $CH_3$) : Solide, F 85° (éther de pétrole).

(*o-éthyl*) *phényl*-2 *propanediol*-1.2 $C_{11}H_{16}O_2$ (VII, R = H, R' = $CH_3$) : Solide, F 82°5 (hexane).

(*o-éthyl p-méthyl*) *phényl*-2 *propanediol*-1.2 $C_{12}H_{18}O_2$ (VII, R=R'=$CH_3$) : Solide, F 84°5 (hexane).

*o-tolyléthanal* $C_9H_{10}O$ (VIII, R = R' = H) : Liquide, $É_{13}$ 91°; $d_4^{25}$ 1,00; $n_D^{25}$ 1,515, composé déjà décrit (4); *semicarbazone*, F 196° (alcool dilué).

(*o, p-diméthyl*) *phényl*-2 *éthanal* $C_{10}H_{12}O$ (VIII, R = $CH_3$, R' = H) : Liquide, $É_4$80°; $d_4^{25}$ 0,991; $n_D^{25}$ 1,511, en accord avec (5); *semicarbazone*, F 160° (alcool).

(*o-éthyl*) *phényl*-2 *propanal* $C_{11}H_{14}O$ (VIII, R = H, R' = $CH_3$) : Liquide, $É_{14}$ 97°; *semicarbazone*, F 183° (alcool).

(*o-éthyl p-méthyl*) *phényl*-2 *propanal* $C_{12}H_{16}O$ (VIII, R = R' = $CH_3$) : Liquide, $É_{12}$ 125°; *semicarbazone*, F 185° (alcool).

Nous poursuivons l'étude des propriétés des isochromanones-4.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) P. Maitte, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 470.
(2) J. Colonge et P. Boisdé, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1047; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1357.
(3) J. Ducasse, *Thèse*, Paris, 1937, p. 24.
(4) M. Kronick, *Chem. Zentralb.*, 2, 1910, p. 1051.
(5) L. Bert, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 700.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique,*
1, *rue Raulin*
et *École Supérieure de Chimie Industrielle,*
93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation homolytique de* $CCl_3Br$ *avec l'acétal éthylique de l'acroléine. Synthèse d'un vinylogue du chloral.* Note (*) de MM. **André Le Coq** et **Émile Levas**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation de $CCl_3Br$ avec l'acétal de l'acroléine mène avec de bons rendements à $CCl_3—CH_2—CHBr—CH(OC_2H_5)_2$ que la potasse transforme en un mélange d'acétals trihalogénés. Hydrolyse sélective de ce mélange avec formation de $CCl_3—CH=CH—CHO$. Préparation de $CCl_3—CH_2—CHBr—CHO$ et de l'acide correspondant.

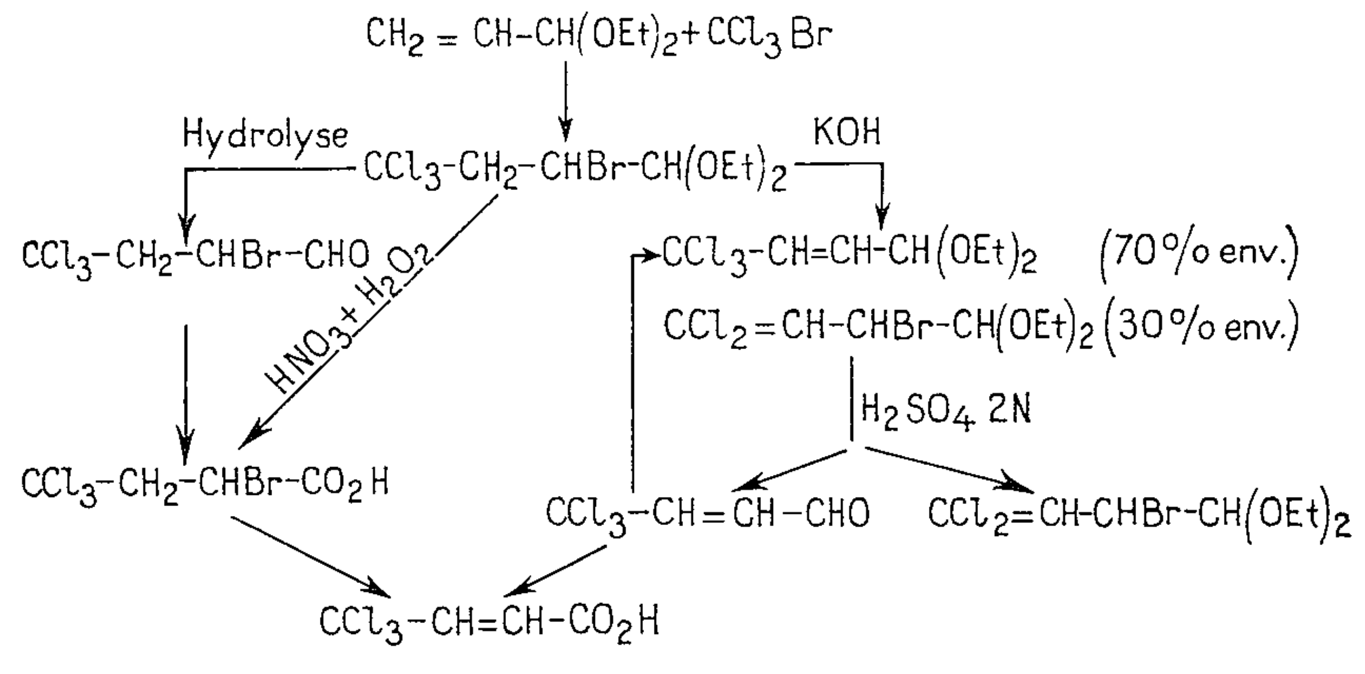
Dans le cadre d'une étude du principe de vinylogie, nous avons cherché à préparer l'aldéhyde trichlorocrotonique $CCl_3—CH=CH—CHO$ encore inconnu, par l'intermédiaire d'une condensation homolytique d'un tétrahalogénure de carbone avec l'acroléine ou l'un de ses dérivés.

L'action de $CCl_4$ et de $CCl_3Br$ sur l'acroléine menant à des résines, nous avons utilisé l'acétal de cet aldéhyde. L'addition de $CCl_4$ à ce composé a déjà été étudiée par Hall et Jacobs [1] : après un essai infructueux en présence de peroxyde de benzoyle, ils n'ont pu obtenir l'acétal $CCl_3—CH_2—CHCl—CH(OC_2H_5)_2$ qu'avec un rendement de 18 % par une longue irradiation (22 h) du mélange par la lumière ultraviolette; de plus, la déchlorhydratation de cet acétal mène au dérivé

$$CCl_2=CH—CHCl—CH(OC_2H_5)_2.$$

*En remplaçant* $CCl_4$ *par* $CCl_3Br$ *et en utilisant l'azodiisobutyronitrile comme initiateur*, nous avons pu non seulement porter le rendement de la condensation à 66 %, mais encore remplacer dans le produit d'addition le chlore en α par un brome dont l'élimination plus facile permet d'accéder à l'acétal de l'aldéhyde trichlorocrotonique.

Cette étude nous a permis également de préparer l'aldéhyde $CCl_3—CH_2—CHBr—CHO$ beaucoup plus stable que l'analogue tétrachloré qui, d'après Hall et Jacobs, se polymérise rapidement.



*a. Condensation.* — Il suffit de porter à l'ébullition pendant 2 h un mélange de $CCl_3Br$ (5 moles), d'acétal (1 mole) et d'azodiisobutyronitrile (1 g environ par mole d'acétal), puis de distiller sous une pression de quelques dixièmes de millimètre.

*b. Déshydrohalogénation.* — Nous avons étudié l'action sur l'acétal $CCl_3—CH_2—CHBr—CH(OEt)_2$ d'une quantité équimoléculaire de KOH méthanolique à la température du reflux de l'alcool (réaction totale au bout de 30 mn) et à —10° (taux de déshydrohalogénation de 90 % au bout de 3 jours) : dans les deux cas, il y a élimination simultanée de HCl et de HBr (rapport moléculaire HBr/HCl de 2,38 et 2,98 respectivement). La séparation par distillation des produits de cette réaction est délicate et donne des fractions possédant toutes une bande à 6,18 μ caractéristique du groupement $CCl_2=CH—$ d'intensité croissante avec le point d'ébullition. Nous avons pu néanmoins isoler, à partir du produit de déshydrohalogénation à chaud, deux fractions pratiquement pures correspondant à $CCl_3—CH=CH—CH(OC_2H_5)_2$, $É_{0,25}$ 54-56° (Rdt 55 % par rapport à l'acétal tétrahalogéné) et à $CCl_2=CH—CHBr—CH(OC_2H_5)_2$, $É_{0,25}$ 61-63° (Rdt 11 %).

*c. Aldéhyde trichlorocrotonique.* — Il n'est heureusement pas nécessaire pour préparer cet aldéhyde de séparer les acétals trihalogénés : en effet, seul l'acétal $CCl_3—CH=CH—CH(OC_2H_5)_2$ est décomposé si l'on hydrolyse le mélange dans des conditions suffisamment douces (agitation pendant 7 h avec $H_2SO_4$ 2 N à température ordinaire) et l'on sépare facilement par distillation l'aldéhyde $CCl_3—CH=CH—CHO$, $É_9$ 66-67° (Rdt 40 % par rapport à l'acétal tétrahalogéné de départ) de l'acétal $CCl_2=CH—CHBr—CH(OC_2H_5)_2$ inaltéré (Rdt 18 %). Cet aldéhyde redonne bien par action de l'orthoformiate d'éthyle un acétal (Rdt 71 %) dont le spectre infrarouge est identique à celui de l'acétal, $É_{0,25}$ 54-56° isolé par distillation directe (avec toutefois disparition presque totale de la bande à 6,18 μ).

La structure de l'aldéhyde trichlorocrotonique a été confirmée en le transformant par oxydation chromique (Rdt 52 %) en un acide identique (point de fusion et spectre) à l'acide $CCl_3—CH=CH—CO_2H$ préparé selon Auwers et Schmidt ([2]) en condensant le chloral et l'acide malonique et par son spectre qui comporte une bande forte à 10,37 μ caractéristique d'une configuration *trans*.

*d. Aldéhyde trichloro-4.4.4 bromo-2 butyrique.* — Le dérivé $CCl_3—CH_2—CHBr—CH(OC_2H_5)_2$ est beaucoup plus facilement hydrolysable que l'acétal tétrachloré obtenu par Hall et Jacobs : une ébullition pendant 4 h 30 mn avec une solution hydroalcoolique de $H_2SO_4$ suffit pour obtenir $CCl_3—CH_2—CHBr—CHO$ avec un rendement de 59 %. Cet aldéhyde qui peut être conservé sans décomposition, ni polymérisation, donne par oxydation sulfochromique en milieu acétonique l'acide correspondant (Rdt 68 %) qui a pu être également obtenu en chauffant directement l'acétal

tétrahalogéné pendant 3 h avec un mélange d'acide acétique, d'acide nitrique et d'eau oxygénée (Rdt 69,5 %). L'acide trichlorobromobutyrique peut être transformé en acide fumarique par action de l'acide sulfurique concentré et chaud (Rdt 20 %) et en acide trichlorocrotonique par action de la potasse méthanolique (Rdt 37 %).

*Caractéristiques des produits obtenus.* — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

Les deux aldéhydes précédents réduisent les liqueurs de Fehling et de Bénédict et donnent une combinaison bisulfique solide. L'étude de leurs propriétés chimiques est actuellement en cours.

Tous les essais de préparation de l'aldéhyde $CCl_2=CH-CHBr-CHO$ à partir de l'acétal correspondant ont jusqu'ici échoué.

| | | É(°C/mm Hg). | $n_D$. | $d_4$. |
|---|---|---|---|---|
| $CCl_3-CH_2-CHBr-CH(OC_2H_5)_2$... | $C_8H_{14}O_2Cl_3Br$ | $81,5\text{-}83/_{0,3}$ | $1,4841_{18,7}$ | $1,4511_{18,7}$ |
| $CCl_2=CH-CHBr-CH(OC_2H_5)_2$... | $C_8H_{13}O_2Cl_2Br$ | $61\text{-}63/_{0,25}$ | $1,4882_{19,8}$ | $1,3788_{19,8}$ |
| $CCl_3-CH=CH-CH(OC_2H_5)_2$..... | $C_8H_{13}O_2Cl_3$ | $54\text{-}56/_{0,25}$ | $1,4669_{19,6}$ | $1,1962_{19,6}$ |
| $CCl_3-CH_2-CHBr-CHO$.......... | $C_4H_4OCl_3Br$ | $83\text{-}84/_{5,5}$ | $1,5262_{17}$ | $1,7955_{17}$ |
| $CCl_3-CH=CH-CHO$............. | $C_4H_3OCl_3$ | $66\text{-}67/_{9}$ | $1,5135_{20}$ | $1,4334_{20}$ |
| $CCl_3-CH_2-CHBr-CO_2H$......... | $C_4H_4O_2Cl_3Br$ | $93\text{-}95/_{0,15}$ | F (éther de pétrole) : | 41-44° |
| $CCl_3-CH=CH-CO_2H$............ | $C_4H_3O_2Cl_3$ | – | F (éther de pétrole) : | 113-114° |

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) R. H. Hall et D. I. H. Jacobs, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2034.

(2) K. v. Auwers et M. Schmidt, *Ber.*, 46, 1913, p. 487.

(*Laboratoire de Chimie organique C de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de la dichloracroléine et de la trichloracroléine avec le diméthyl-2.3 butadiène-1.3 en présence de chlorure d'aluminium. Synthèse d'un chloroéthynyl dihydro α-pyranne.* Note (*) de Mme **Marcelle Levas**, présentée par M. Marcel Delépine.

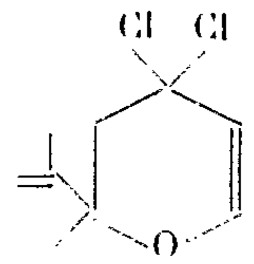
La di- et la trichloracroléine peuvent être condensées avec le diméthylbutadiène à la condition d'opérer en présence de $AlCl_3$ comme catalyseur, mais ne donnent pas lieu à une synthèse diénique classique. La réaction mène à des di- et trichlorovinyl-2 diméthyl-4.5 dihydro-3.6 2 H-pyrannes. Par action de la potasse alcoolique, le dérivé dichlorovinylé peut être transformé en composé chloroéthynylé ou en acide à même nombre d'atomes de carbone.

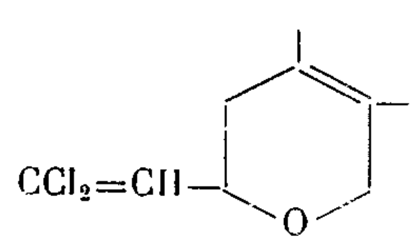
Nous avons trouvé que la dichloro-3.3 acroléine et la trichloracroléine peuvent être condensées avec le diméthyl-2.3 butadiène-1.3 à la condition d'opérer en présence de chlorure d'aluminium, pour donner avec d'assez bons rendements des produits d'addition équimoléculaire à caractère éthylénique : il suffit de chauffer au reflux pendant 3 h une solution bien agitée dans le benzène ou $CCl_4$ de l'aldéhyde (1 mole) et du diène (1,2 mole) avec le catalyseur (0,075 mole).

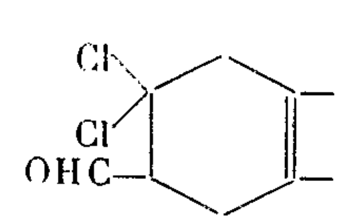
1° *Cas de la dichloracroléine.* — On obtient avec un rendement de 66 % par rapport à l'aldéhyde, un liquide à odeur agréable; $É_8$ 107-107°,5; $n_D^{19,5}$ 1,5088; $d_4^{19,5}$ 1,1833; Cl % 33,93 (th. pour $C_9H_{12}OCl_2$ : 34,30).

A la suite des nombreux travaux qui ont déjà été consacrés à l'étude des réactions des aldéhydes saturés et éthyléniques avec les oléfines, on pouvait envisager *a priori* la formation :

*a.* des dihydropyrannes (A) ou (B) ou de l'aldéhyde (C) par synthèse diénique, l'acroléine pouvant jouer le rôle de diène (A) et de philodiène (B et C).

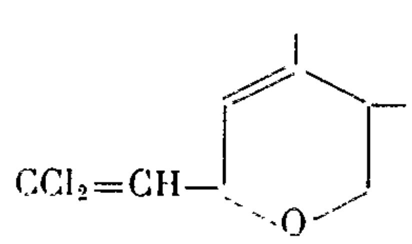

(A)

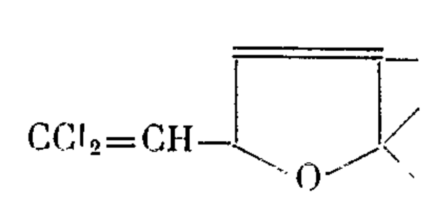

(B)


(C)

*b.* de l'alcool (D) (et des alcools isomères par transposition allylique) ou de ses produits de cyclisation, le dihydropyranne (E) et le dihydrofuranne (F).

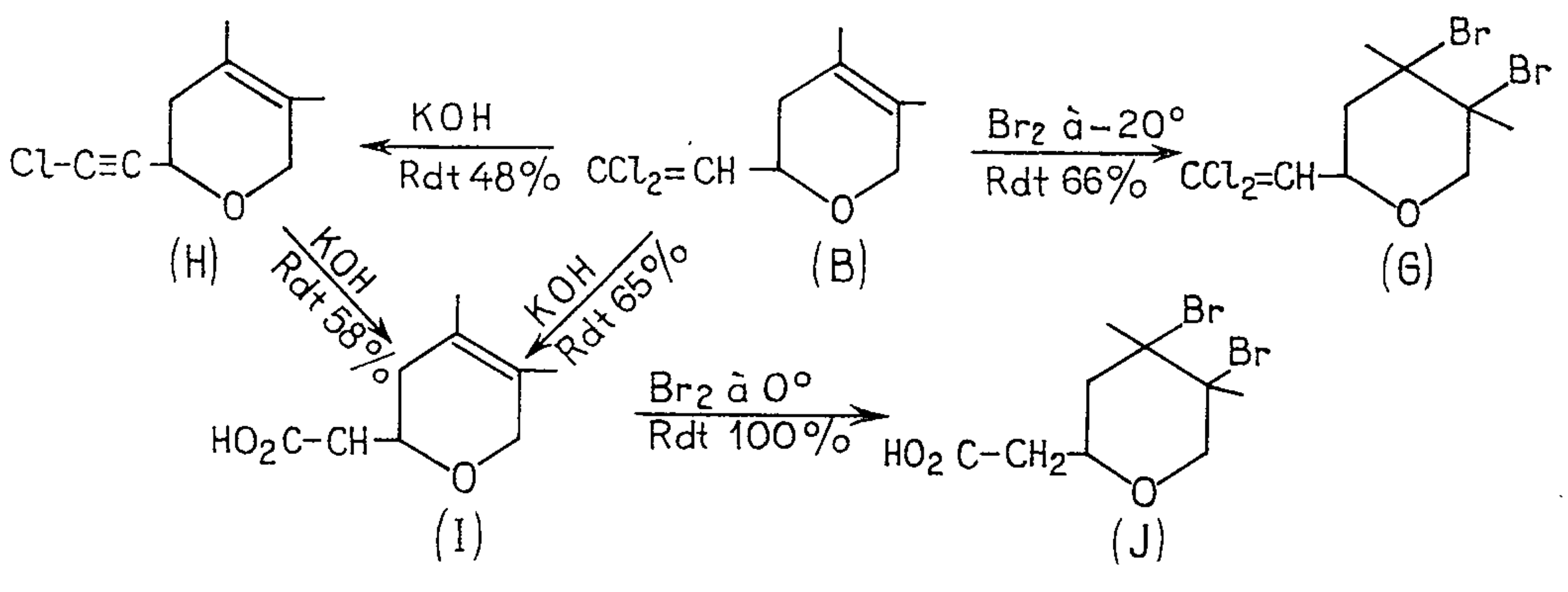
$$CCl_2=CH-CHOH-CH=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$$
(D)


(E)

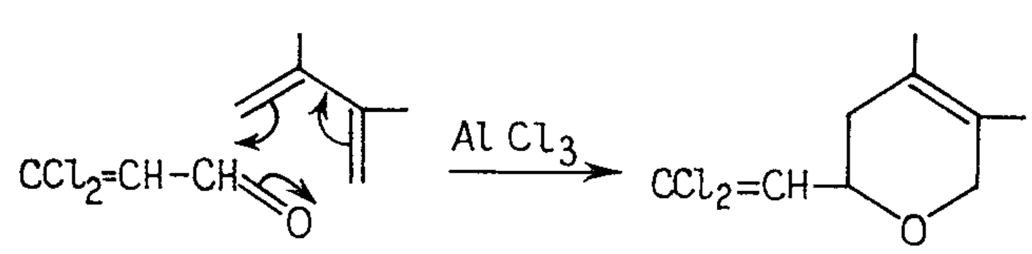

(F)

La réfraction moléculaire, l'absence de caractères aldéhydiques et de bandes CO et OH dans le spectre infrarouge permettent d'éliminer les structures (C) et (D). La présence d'une bande forte C—O—C à 9,08 μ est incompatible avec la double liaison en α de l'oxygène de la formule (A), ce qui est confirmé par le fait que le produit n'est pas hydrolysable en milieu acide. Le spectre comporte également une bande forte à 6,14 μ caractéristique du groupement $CCl_2{=}CH$, mais ne renferme pas, dans le domaine 7,20-7,36 μ, le doublet qui indiquerait la présence du groupement *gem*-diméthyle de la formule (F).

Les deux structures (B) et (E) qui restent possibles, diffèrent essentiellement par la présence d'un hydrogène sur la double liaison du cycle de (E). Le spectre possède bien deux bandes à 3,31 et 12,08 μ attribuables à une structure CH=C, mais l'étude chimique nous a montré qu'elles étaient liées à la présence du groupement $CCl_2{=}CH$ : elles subsistent, en effet, dans le produit d'addition (G) ($É_{1,5}$ 131-132°; $n_D^{19,5}$ 1,5580; $d_4^{19,5}$ 1,4131) et disparaissent en même temps que la bande à 6,14 μ quand on transforme le composé obtenu en dérivé chloroacétylénique (H) par reflux pendant 3 h avec une quantité équimoléculaire de potasse éthanolique.




Nous avons donc réalisé une synthèse diénique d'un type tout à fait différent de celles effectuées à partir de l'acroléine elle-même :




On sait, en effet, que l'acroléine mène dans les réactions de Diels-Alder, soit à un aldéhyde cyclohexénique [condensation avec un diène conjugué comme dans cette étude (1)], soit à des dérivés dihydropyranniques avec double liaison en α [dimérisation (2), condensation avec les éthers vinyliques (3), par exemple]. La réaction observée peut, par contre, être rapprochée des transformations analogues subies par quelques aldéhydes *saturés* (HCHO, $CCl_3$—CHO) après un long chauffage en tube scellé ou en auto-

clave avec un diène conjugué ([4]). L'influence favorable des groupements $CH_3$ en position 2 ou 3 sur le diène, bien connue en synthèse diénique, est mise en évidence par le fait que nous n'avons pu réaliser l'addition à la dichloracroléine du butadiène lui-même. Cette étude apporte un nouvel exemple de l'effet catalytique des halogénures métalliques sur certaines synthèses diéniques récemment mis en évidence par Fray et Robinson ([5]).

Le chloroéthynyldihydropyranne (H), liquide à odeur forte, jaunissant rapidement; $\acute{E}_2$ 62-63°; $n_D^{18,5}$ 1,5015; $d_4^{18,5}$ 1,094; Cl % 20,56 (th. pour $C_9H_{11}OCl$ : 20,82), bande forte C≡C à 4,47 μ, peut constituer un intéressant intermédiaire de synthèse; on sait, par exemple, que les chloro-1 alcynes-1 peuvent être transformés en acides saturés ([6]) : nous avons pu effectivement obtenir, par longue ébullition (6 à 9 h) de ce dérivé et du produit d'addition initial avec une solution concentrée de potasse méthanolique, l'acide (I) F (eau) 107-109°, P. M. 170,1 (th. pour $C_9H_{14}O_3$ : 170,0), puis son dérivé dibromé (J), F($CCl_4$) 126-127°, P. M. 329,1 (th. pour $C_9H_{14}O_3Br_2$ : 330). D'autres réactions de transformation de ce composé sont actuellement en cours d'étude.

2° *Cas de la trichloracroléine.* — Dans les mêmes conditions, cet aldéhyde mène à un mélange $\acute{E}_{8,5}$ 118-136° dont la rectification à l'aide d'une colonne à bande tournante permet d'isoler avec un rendement de 50 % par rapport à l'aldéhyde, une fraction principale, cristallisant facilement; $\acute{E}_8$ 130,5-131°; F (alcool) 25-26°; Cl % 43,52 (th. pour $C_9H_{11}OCl_3$ : 44,09); ses caractéristiques spectrales (bandes fortes $CCl_2{=}CCl$ à 6,23 μ et C—O—C à 9,07 μ, pas de bande C—H éthylénique) permettent de lui attribuer une formule analogue à celle du produit obtenu dans le cas de la dichloracroléine [formule (B) avec groupement $CCl_2{=}CCl$]; par action du brome, il donne le produit d'addition attendu, F (alcool) 79-80°, Cl + Br : 98,8 % de la théorie, Rdt 95 %.

(*) Séance du 13 avril 1964.


(1) O. Diels et K. Alder, *Ann.*, 460, 1928, p. 98.

(2) K. Alder et E. Ruden, *Ber.*, 74, 1941, p. 920.

(3) C. W. Smith, D. G. Norton et S. A. Ballard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5267; 74, 1952, p. 2018.

(4) T. L. Gresham et T. R. Steadman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 737; W. J. Dale et A. J. Sisti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 81.

(5) G. I. Fray et R. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 249.

(6) V. Grignard et H. Perrichon, *Ann. Chim.*, 5, 1926, p. 5; R. Truchet, *Ibid.*, 16, 1931, p. 309.


(*Laboratoire de Chimie Organique C,*
*Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du comportement de l'acide benzylidène-cyanacétique vis-à-vis de cétones aromatiques.* Note (*) de M. **Paul Cordier** et Mlle **Édith Brändli**, présentée par M. Marcel Delépine.

La propiophénone et la méthylbenzylcétone réagissent par addition nucléophile avec l'acide benzalcyanacétique pour donner des composés instables cyclisables en dérivés α-cétotétrahydropyridiniques substitués générateurs par hydrolyse d'acides δ-cétoniques.

A la suite de l'étude que nous avons faite concernant la réactivité de l'acide benzylidènecyanacétique avec l'acétophénone [1] nous avons examiné en comparaison l'action du même acide cyané α éthylénique vis-à-vis de la propiophénone et de la méthylbenzylcétone.

1. Comme dans le cas de la condensation avec l'acétophénone nous avons mis en présence des quantités proportionnelles à une molécule de benzalcyanacétate de potassium et à deux molécules de propiophénone en milieu hydro-alcoolique alcalin (concentration en potasse libre : 4 %), nous avons laissé en contact 5 jours à 18-20°.

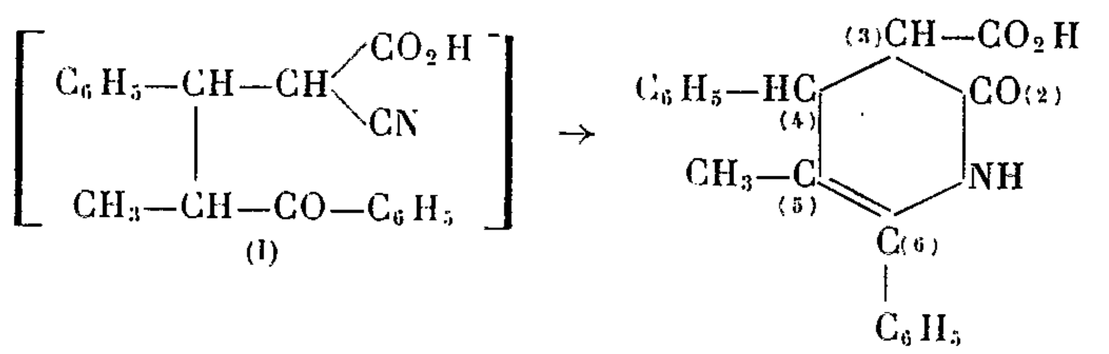
L'acidification du milieu donne un précipité sirupeux dont on a séparé la fraction acide par épuisement éthéré et traitement bicarbonaté suivi d'acide chlorhydrique dilué, une nouvelle extraction par l'éther donne après évaporation du solvant un produit d'aspect résineux qui est trituré dans le benzène, ce qui provoque la cristallisation d'acide benzalcyan-acétique; après filtration on obtient par élimination du benzène un produit légèrement coloré inscristallisable.

Le poids moléculaire déterminé par acidimétrie est en accord avec celui d'un composé résultant de l'association équimoléculaire de l'acide cyané éthylénique et de la cétone $C_{19}H_{17}O_3N$, 307. L'analyse centésimale a donné (%) C 74,27; H 6,02; N 4,25; calculé %, C 74,25; H 5,58; N 4,56.

Cependant nous n'avons pu obtenir aucune réaction des cétones et le spectre infrarouge sur un produit récemment isolé montre l'absence de la bande correspondant au groupement cyané à 2 230 $cm^{-1}$, bande que nous avions décelée sur le spectre du composé obtenu à la suite de la condensation de l'acide benzalcyanacétique avec l'acétophénone [1]. On trouve une bande entre 1670 et 1680 $cm^{-1}$ correspondant à un groupement lactamique.

Ces résultats nous laissent penser que la propiophénone s'additionne par une réaction nucléophile, c'est-à-dire par une réaction de Michaël sur la double liaison activée de l'acide benzalcyanacétique pour donner un nitrile acide δ-cétonique (I) qui se cyclise et donne un dérivé (II)

céto-2 carboxy-3 méthyl-5 diphényl-4.6 tétrahydropyridine :



(I) (II)

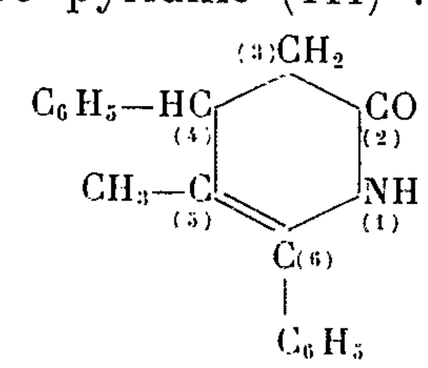
Ce corps se dégrade partiellement mais lentement à la température ordinaire; un chauffage prolongé à 120° provoque une décarboxylation, par refroidissement il se forme une masse solide de couleur verte qui par traitement par l'éther donne des cristaux incolores F 187°; ce produit neutre peu soluble dans l'éther est soluble dans l'alcool, l'acétone, le benzène; en solution alcoolique il réduit à froid le permanganate de potassium.

L'analyse centésimale de ce dernier corps a donné (%) : C 81,67; H 6,68; N 5,30; calculé % pour $C_{18}H_{17}ON$, C 82,10; H 6,51; N 5,32.

Le spectre infrarouge montre une bande à 1670 $cm^{-1}$ correspondant à un groupement lactamique.

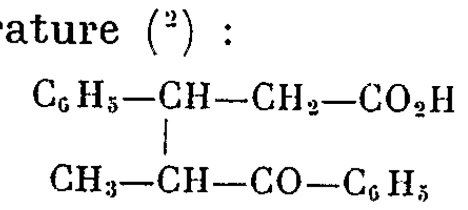
Nous avons constaté sur un échantillon (II) abandonné quelque temps qu'une petite quantité de produit restait insoluble dans une solution de bicarbonate de potassium; après extraction par l'éther, l'évaporation du solvant laisse un résidu cristallin neutre F 187° identique au composé issu de la décomposition thermique.

Nous attribuons à ce composé la structure d'une céto-2 méthyl-5 diphényl-4.6 tétrahydro-1.3 pyridine (III) :



(III)

L'hydrolyse acétochlorhydrique des deux corps (II) et (III) à 100° pendant 3 h nous a conduits à l'acide β-phényl γ-benzoyl *n*-valérianique (phényl-3 benzoyl-4 pentanoïque) (IV), F 115-117°, composé identique à celui décrit dans la littérature [2] :

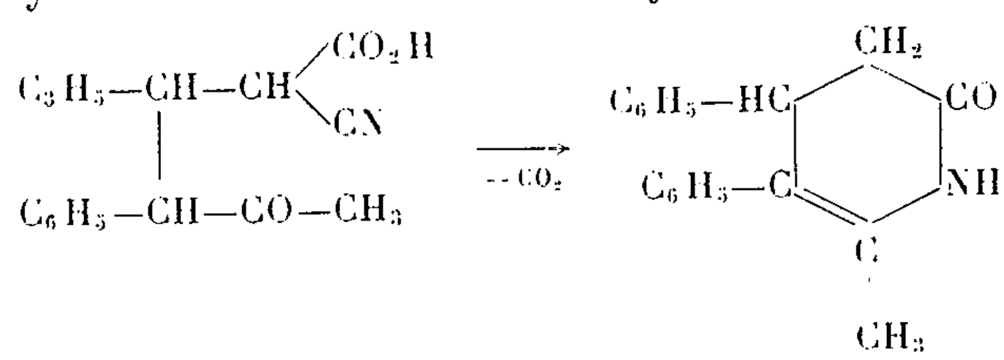


(IV)

Sous l'action de l'acide sulfurique concentré à 18° l'acide (II) donne le composé (III), F 187°.

2. La condensation de l'acide benzalcyanacétique avec la méthylbenzylcétone réalisée dans les mêmes conditions donne après traitement

et isolement un composé sirupeux qui se solidifie peu à peu en se décarboxylant et laissant un produit partiellement et finalement presque totalement neutre. Par chauffage à 120° on obtient au bout de trois jours le composé de décarboxylation qui, après traitement de la masse solide refroidie, par l'éther cristallise incolore F 178°; l'analyse correspond à la structure d'une céto-2 méthyl-6 diphényl-4.5 tétrahydro-1.3 pyridine (V); la méthylbenzylcétone se fixe donc par activation du groupement $—CH_2—$ sur l'acide cyané éthylénique pour donner un nitrile acide δ cétonique qui subit une cyclisation et une décarboxylation selon le schéma



(V)

Ce corps réduit le permanganate de potassium en solution alcoolique, il ne donne rien avec les réactifs habituels des cétones

Analyse centésimale : trouvé %, C 81,91; H 6,70; N 5,35; théorie pour $C_{18}H_{17}ON$, % C 82,10; H 6,51; N 5,33.

Le spectre infrarouge montre une bande à 1670 $cm^{-1}$ correspondant au groupement lactamique, on ne trouve pas la bande due à un groupement cyané.

L'hydrolyse acétochlorhydrique à 100° du produit de condensation conduit à l'acide β, γ-diphényl ε-cétocaproïque (hexanone-5 diphényl-3.4 oïque) (VI), F 170°

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—CH_2—CO_2H \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5—CH—CO—CH_3 \end{array}$$

(VI)

Le poids moléculaire déterminé acidimétriquement, l'analyse centésimale sont en accord avec la formule proposée.

Trouvé %, C 76,44; H 6,53; théorie pour $C_{18}H_{18}O_3$; % C 76,57; H 6,43.

Sous l'action de l'hypobromite de sodium ou de l'hypoiodite naissant en milieu alcalin l'acide δ-cétonique (VI) donne l'un des diastéréoisomères, F 220-232° (VII) de l'acide α, β-diphénylglutarique ([3]) :

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—CH_2—CO_2H \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5—CH—CO_2H \end{array}$$

(VII)

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) P. CORDIER et M[lle] E. BRÄNDLI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4456; M[lle] E. BRÄNDLI, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1963.

([2]) KOHLER et DAULS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1919, p. 996.

([3]) AVERY et MC DOLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 597.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation du furanne par l'acide p-nitroperbenzoïque.* Note (*) de Mlle **Françoise Catala** et M. **Jacques Defaye**, présentée par Georges Champetier.

L'oxydation du furanne (I) par l'acide *p*-nitroperbenzoïque en milieu anhydre donne naissance à l'acide formyl-acrylique (V).

L'oxydation du furanne (I) a fait l'objet de nombreux travaux. Différents agents oxydants, tels l'oxygène atmosphérique en absence [1] ou en présence d'un catalyseur [2], l'acide nitrique [3], le brome [4], l'eau oxygénée [[5], [6]] et les peracides [7] ont été utilisés.

Les seuls produits obtenus de ces réactions, avec des rendements variables, ont été le dialdéhyde maléique, l'acide maléique et l'anhydride maléique.

Dans un seul cas [5], le dialdéhyde mésotartrique a été obtenu et les auteurs ont pensé à une hydroxylation en seconde étape du dialdéhyde maléique.

Quelques-uns de ces résultats ont conduit Clauson-Kaas et Fakstorp [8] à admettre qu'en règle générale l'oxydation du furanne avait lieu par une addition 2-5 du réactif, opinion que confirme d'ailleurs la plus grande réactivité des carbones 2 et 5 vis-à-vis des halogènes [9], en particulier. La double liaison restante semble peu réactive.

L'oxydation du furanne par les peracides avait déjà fait l'objet d'un travail de Böeseken, Vermij, Bunge et Van Meeuwen [7]. Utilisant l'acide peracétique, ces auteurs avaient obtenu une intense résinification qu'ils ont attribuée à l'action de l'acide acétique sur le ou les époxydes formés.

L'acide perbenzoïque dans l'éther leur avait fourni le monobenzoate d'un dihydroxy-dihydrofuranne, ce qui impliquait qu'une seule double liaison ait réagi.

Opérant dans des conditions plus douces, Clauson-Kaas et Fakstorp [8] ont isolé le dialdéhyde maléique sous forme de sa diphénylhydrazone à la suite d'un traitement du furanne par les acides peracétique et perbenzoïque.

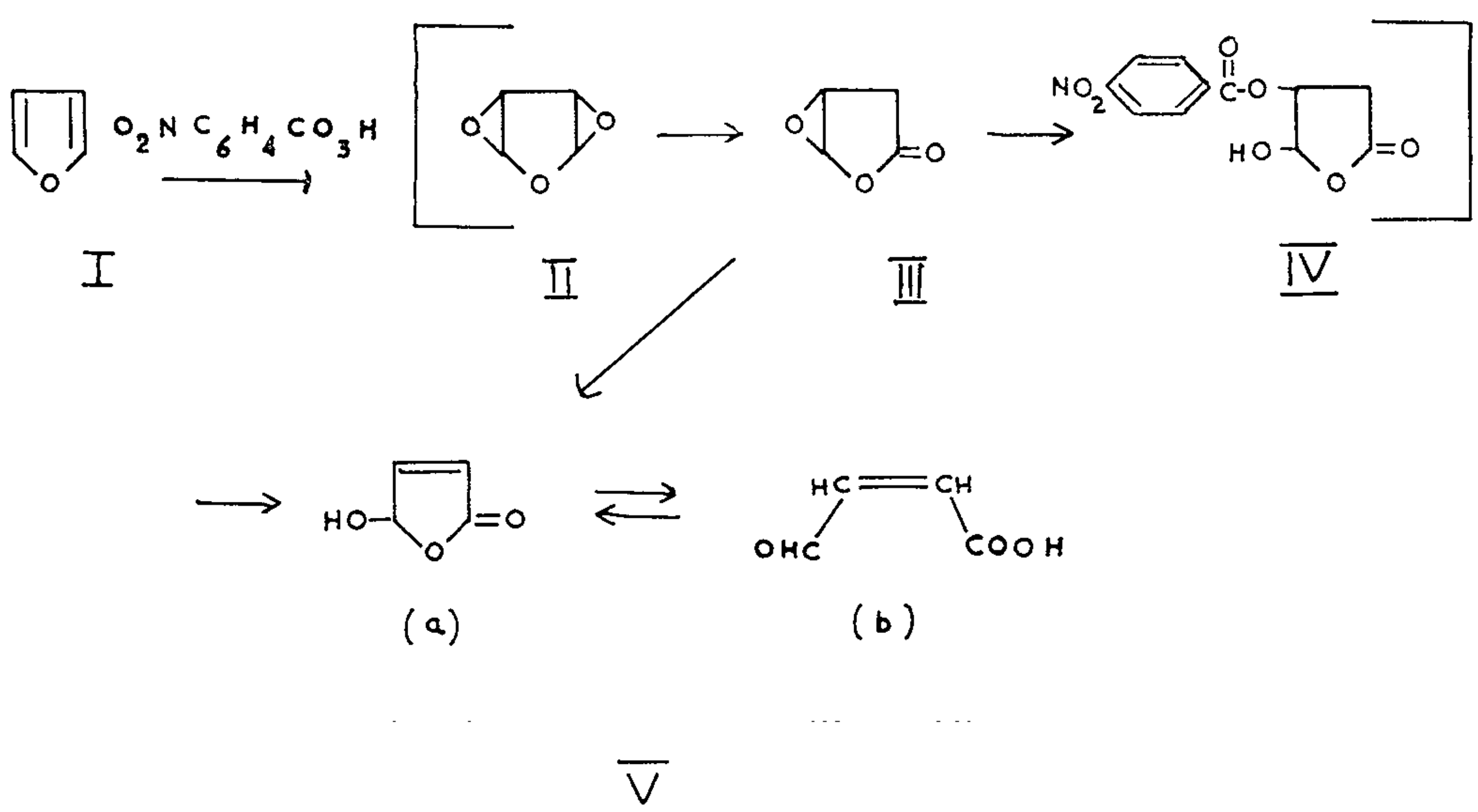
Dans le cadre d'un travail sur le comportement de l'érythrose en milieu acide et en relation avec la possibilité d'obtention d'un monohydroxyuranne sous ces conditions, nous avons tenté l'oxydation du furanne par l'acide *p*-nitroperbenzoïque en milieu éther anhydre.

Connaissant d'une part la très grande réactivité de l'acide *p*-nitroperbenzoïque [10] vis-à-vis des oléfines, et d'autre part la faible solubilité dans l'éther de l'acide *p*-nitrobenzoïque formé, nous pensions pouvoir isoler un monoépoxyde du furanne, en diminuant ainsi les risques d'ouverture de cet époxyde. Une isomérisation de l'époxyde en milieu anhydre nous aurait alors conduits à un monohydroxyfuranne.

En fait, nous avons obtenu uniquement, avec un rendement de 12 % par rapport au furanne, l'acide aldéhydo-maléique (ou acide formylacrylique) F 54° (V) [11]. Le rapport moléculaire du peracide et du furanne ne semble pas affecter le résultat qualitatif final, mais seulement le rendement en acide aldéhydo-maléique (V). Étant donné que nous nous sommes efforcés d'opérer en milieu strictement anhydre pendant tout le cours de cette réaction, nous pensons pouvoir expliquer la formation de ce composé par le processus suivant :

1° Époxydation du furanne (I) en di-époxyde (II).

2° Réarrangement de l'un des groupements époxyde en lactone (III). Le réarrangement d'un époxyde en fonction carbonyle est connu en série cyclique [12].




3° Addition de l'acide *p*-nitrobenzoïque sur l'époxyde restant avec formation de l'ester (IV). Ce mécanisme est plausible puisque Böeseken, Vermij, Bunge et Van Meeuwen [7] ont déjà isolé un benzoate de dihydroxy-2.3 dihydro-2.3 furanne à la suite de l'oxydation du furanne par l'acide perbenzoïque en solution chloroformique.

4° Élimination de l'acide *p*-nitrobenzoïque avec production d'une insaturation et formation du composé (V *a*). On sait en effet que les esters de l'acide *p*-nitrobenzoïque, du fait du substituant nitro en para du système aromatique, sont moins stables que les esters benzoïques correspondants [13].

Une seconde hypothèse consiste à admettre à partir de la formule (III) une isomérisation directe du groupement époxyde restant en alcool α, β-éthylénique. Des réarrangements de ce genre ont déjà été signalés dans la littérature [14].

*Description des expériences.* — A 6,44 g (2 moles + 20 % en excès) d'acide *p*-nitroperbenzoïque à 98 % dissous dans 275 ml d'éther anhydre et portés à 0°, on ajoute en une seule fois 1 g de furanne. La solution est

agitée pendant 48 h à température ambiante. Un titrage effectué à ce moment montre que 80 % du peracide a réagi.

La majeure partie de l'acide *p*-nitrobenzoïque formé est alors éliminée par filtration. Après évaporation de l'éther, le résidu repris par le benzène anhydre et filtré de nouveau, donne après concentration de la solution benzénique, une huile qui, distillée sous 0,6 mm de mercure fournit à côté de traces d'acide *p*-nitrobenzoïque, 119 mg d'une substance cristalline, F 54°. Nous avons identifié cette substance à l'acide formylacrylique [11] par les résultat suivants :

Analyse : $C_4H_4O_3$, calculé %, C 48,01; H 4,03; trouvé %, C 48,22; H 4,15.

Phénylhydrazone, F 150-155°. Analyse : $C_{10}H_{10}O_2N_2$, calculé %, C 63,15; H 5,30; N 14,73; trouvé %, C 63,31; H 5,66; N 15,18.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire effectué dans $CDCl_3$ à la fréquence de 60 Mc/s est en bon accord avec la formule proposée [15]. Il présente à $\delta = 5{,}10.10^{-6}$ un pic large attribuable au proton de l'hydroxyle; à $\delta = 6{,}20.10^{-6}$ deux signaux sont superposés l'un d'eux est le doublet du proton H-3 couplé avec le proton H-4 (J = 5,5 c/s); le second provient du proton H-5 couplé faiblement avec le proton H-4. A $\delta = 7{,}30.10^{-6}$, on observe le quadruplet dû au proton H-4; celui-ci est en effet couplé avec les protons H-3 et H-5. Il n'y a pas de signaux entre 500 et 1000 c/s, ce qui prouve bien que ce composé est sous la forme cyclique (V *a*) lorsqu'il se trouve en solution chloroformique.

Le spectre de masse donne un pic moléculaire à $m/e = 100$ [16].

(*) Séance du 13 mars 1964.

(1) G. O. SCHENK, *Ber.*, 77, 1944, p. 661.
(2) P. KALNINS, S. HILLERS et M. TARVIDA, *Latvijas P. S. R. Zinâtnu Akad. Vestis*, 1951, p. 443; S. HILLERS et M. TARVIDA, *Ibid.*, 1952, p. 89.
(3) N. CLAUSON-KAAS et J. FAKSTORP, *Acta Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 210.
(4) N. CLAUSON-KAAS, *Kgl. Danske Videnskab, Selskab Mat.-fys. Medd.*, 24, (6), 1947.
(5) N. CLAUSON-KAAS et J. FAKSTORP, *Acta Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 216.
(6) L. B. LAPKOVA, M. P. PYATNITSKII et L. I. KIPRACH, *Uchenye Zapiski Krasnodarsk. Gosudarst. Pedagog. Inst.*, 1959, p. 277.
(7) J. BÖESEKEN, C. O. G. VERMIJ, H. BUNGE et C. VAN MEEUWEN, *Rec. Trav. Chim.*, 50, 1931, p. 1023.
(8) N. CLAUSON-KAAS et J. FAKSTORP, *Acta Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 415.
(9) N. HENNINGER, *Ann. Chim.*, 7, 1886, p. 220.
(10) M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1401.
(11) H. FECHT, *Ber.*, 38, 1905, p. 1272.
(12) R. E. PARKER et N. S. ISAACS, *Chem. Revs.*, 59, 1959, p. 737.
(13) B. M. WEPSTER, *Progress in Stereochemistry*, 2, 1958, p. 99.
(14) L. I. ZAKHARKIN, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S., Div. Chem. Sc.*, 1961, p. 2103; Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE, H. DESALBRES et J. P. MONTHÉARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2546.

(15) Le spectre de résonance magnétique nucléaire a été effectué sur un appareil Varian A-60 par Mme L. Allais et interprété par M. A. Gaudemer. Les déplacements chimiques sont comptés à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence.

(16) Le spectre de masse a été mesuré sur un appareil Atlas $CH_4$.

(17) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique auprès du Premier Ministre, Comité de Biologie moléculaire, convention n° 61-FR-172.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'un important conglomérat métamorphique dans le massif cristallin du Chaillol (Hautes-Alpes).* Note (*) de M. **Patrick Le Fort**, transmise par M. Marcel Roubault.

Un puissant conglomérat métamorphique, formé principalement de blocs de granite, a été étudié dans la série anté-houillère du massif du Chaillol (Hautes-Alpes). Il constitue un important jalon dans l'histoire antéhercynienne de la chaîne alpine.

Le massif du Chaillol est situé à la bordure Sud-Ouest du massif cristallin externe de l'Oisans (Alpes françaises). Il figure sur les feuilles au 1/80 000 de Gap et Briançon, sous forme de gneiss amphiboliques $\delta\gamma$ interstratifiés dans les gneiss $\varkappa\gamma_1$. P. Termier signale dans la légende de ces deux cartes que l'horizon $\varkappa\gamma_1$, certainement antérieur au Houiller, renferme de rares bancs de poudingues à galets de gneiss et de quartz; il fait encore une très courte allusion à ces formations dans le *Bulletin de la Carte géologique* (1).

L'étude détaillée du massif, commencée en 1962, m'a permis d'observer, au cours de la campagne d'été 1963, un horizon conglomératique épais de 500 m environ et visible en continuité sur une distance horizontale de 7 km. Il prend en écharpe le centre du massif du Chaillol suivant une direction Nord-Ouest - Sud-Est, disparaît au Sud sous les grès nummulitiques du Champsaur, tandis que le granite de Pian le recoupe au Nord.

Il est intercalé dans une série cristallophyllienne épaisse de plus de 2 000 m dont le plongement, faible dans la partie occidentale du massif, va en s'accentuant progressivement vers l'Est. Du haut vers le bas, j'ai distingué :

— une série de quartzites et de microconglomérats à lentille de calcite, d'au moins 400 m de puissance (sommet du Vieux Chaillol), reposant sur un horizon de schistes grenatifères à deux micas d'une centaine de mètres d'épaisseur;

— le conglomérat métamorphique du Chaillol;

— une série de micaschistes grenatifères à deux micas analogues aux précédents, atteignant parfois 300 m. Très marqués dans le paysage, ils ont reçu l'appellation locale de « dalles noires »;

— une série intermédiaire de gneiss chloriteux avec bancs de cipolins et de quartzites à épidote interstratifiés, d'environ 300 m de puissance;

— une série de gneiss amphiboliques d'épaisseur inconnue car sa base n'est pas visible, mais certainement supérieure à 400 m.

L'affleurement le plus caractéristique est situé sur la face Sud du Vieux Chaillol entre les cotes 2 700 et 2 850 m au lieudit « Baisses de Chaillol » : sur une pente faible, d'excellents polis glaciaires montrent une grande variété de textures sur près de 1 km$^2$. A la base, les blocs peuvent atteindre plusieurs mètres cubes, alors qu'au sommet on ne rencontre plus que quelques galets dépassant 1 dm$^3$. Ce grano-classement vertical est constant d'un bout à l'autre de la zone étudiée. Une disposition analogue peut être constatée sur une coupe longitudinale : la dimension des blocs les plus gros diminue du Sud-Est au Nord-Ouest.

Les éléments du conglomérat montrent un important étirement : les blocs sont dans l'ensemble trois à cinq fois plus longs qu'épais. En outre, il existe une foliation postérieure au dépôt, concordant avec le litage originel comme on peut le constater sur les quelques passées schisteuses interstratifiées.

On peut classer les éléments du conglomérat en quatre catégories :

— des galets de granite porphyroïde ayant acquis par étirement la foliation générale de la série. L'observation au microscope révèle l'importance des recristallisations et modifications structurales subies par la roche. Sur un fond mylonitisé finement grenu, les biotites chloritisées, sur lesquelles ont pris naissance des muscovites secondaires, dessinent des lits sinueux qui soulignent les contours d'amygdales leucocrates. Celles-ci, beaucoup plus largement cristallisées, sont formées de quartz engrené à extinction onduleuse; les feldspaths n'y subsistent qu'à l'état de reliques altérées avec fantômes de perthites et sont le plus souvent remplacés par une association palmée de quartz et de chlorite.

Ces galets sont de loin les plus nombreux. Une analyse chimique (A) effectuée sur un échantillonnage d'une vingtaine de kilos prélevé sur une coupe de 400 m, montre qu'ils ont la composition d'un granite leucocrate alcalin ('II.3.1.3'). Aucun des granites analysés par P. Bellair ([2]) dans le massif du Pelvoux, n'a les mêmes paramètres [I.3 (4).1'.3. moyenne de dix analyses];

— des galets de gneiss rubanés parfois plissotés ainsi que des migmatites à zones nébuleuses et enclaves de minéraux ferromagnésiens dont le litage est généralement oblique sur la foliation générale. L'étude des microstructures montre que de nombreux grenats y ont pris naissance en même temps que de la muscovite analogue à celle du granite;

— des galets de taille souvent moindre et à grain fin provenant de roches aplitiques;

— quelques galets de quartz ne dépassant pas 7 à 8 cm.

Entre ces différents blocs, le ciment est formé de petites passées schisteuses très allongées, de teinte noire à reflets violets. Leur granulométrie, très fine (de 10 à 150 $\mu$ environ), varie cependant comme la taille des passées; le quartz, la biotite, la muscovite, le grenat et les quelques feldspaths accessoires forment un fond isogranulaire que noircissent de très petites pigmentations opaques de matière organique non cristallisée mise en évidence lors de l'attaque chimique.

Pétrographiquement, ce ciment est tout à fait comparable aux schistes grenatifères à deux micas qui limitent vers le haut et vers le bas l'horizon conglomératique : il est seulement beaucoup plus fin qu'eux.

Il est intéressant de noter qu'en accord avec les observations classiques, la différence de granulométrie se traduit sur le plan chimique par une diminution de la teneur en silice et chaux, et une augmentation de la teneur en alumine, oxyde de fer, titane, potasse et eau de constitution.

Le rapport $Na_2O/K_2O$ triple quand on passe des micaschistes grenatifères au ciment, ce qui amène à penser que les micaschistes grenatifères pourraient être l'équivalent métamorphique de grauwackes tandis que le ciment correspondrait à une argillite ([3]).

| | $SiO_2$. | $Al_2O_3$. | $Fe_2O_3$. | FeO. | MnO. | MgO. | CaO. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 69,26 | 14,64 | 1,38 | 2,81 | 0,04 | 1,74 | 0,95 |
| B | 51,55 | 17,80 | 2,42 | 8,64 | 0,09 | 4,62 | 1,31 |
| C | 65,60 | 14,83 | 1,37 | 4,76 | 0,08 | 2,54 | 2,92 |

| | $Na_2O$. | $K_2O$. | $TiO_2$. | $P_2O_5$. | $CO_2$. | $H_2O$. | Total. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 2,85 | 2,95 | 0,62 | 0,19 | 0,48 | 1,58 | 99,49 |
| B | 1,77 | 5,50 | 1,85 | 0,23 | 0,34 | 2,88 | 99,00 |
| C | 2,68 | 2,88 | 0,98 | 0,21 | 1,05 | 0,99 | 100,89 |

A, granite du conglomérat; B, ciment du conglomérat; C, échantillon de micaschiste grenatifère.
Analyste : M. L. Blanchet (C. R. P. G., Nancy).

Il n'existe actuellement aucun élément qui permette de fixer l'âge géologique exact de ces séries. Comme l'avait déjà remarqué P. Termier ([1]), le métamorphisme régional qui les affecte est très probablement antérieur à la mise en place du granite du Pic de Pian puisque le métamorphisme de contact de ce granite s'est développé dans une série déjà métamorphique. Comme on ne connaît dans ces régions aucun granite qui soit notablement postérieur à la phase majeure hercynienne [([2]), ([4])], on peut en déduire l'âge antéhercynien des séries que nous venons d'étudier.

C'est donc dans le cadre de l'histoire antéhercynienne de la future chaîne alpine que se place le conglomérat du Chaillol et les séries qui l'accompagnent. La présence dans une série détritique de blocs aussi volumineux que ceux qui s'y rencontrent évoque non seulement la proximité d'un relief granitique, mais aussi une activité tectonique entraînant une érosion intense de ce relief. Nous ne pouvons encore savoir s'il s'agit d'une phase prémonitoire de la chaîne hercynienne (phase bretonne de Stille par exemple) ou d'une phase distincte et plus ancienne (phase calédonienne par exemple).

(*) Séance du 13 avril 1964.
([1]) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 9, n° 59, 1898, p. 153-156.
([2]) *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1948, 350 pages.
([3]) PETTIJOHN, *Sedimentary rocks*.
([4]) R. MICHEL et coll., *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2649.

*(Travaux du Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques de Nancy, C. N. R. S.)*

PÉTROGRAPHIE. — *Principaux caractères pétrologiques des laves permo-carbonifères du Nord de la France.* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Nicole Morre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En 1959, A. Bouroz (1) a signalé la découverte de roches volcaniques permo-carbonifères dans le sous-sol du Nord de la France. Parmi tous les sondages qui les ont rencontrées, celui de Sarton m'a paru le plus intéressant par la variété des types pétrographiques qu'on y dénombre et que je me propose d'étudier brièvement ici. La sonde, en effet, est entrée à une profondeur de 331,50 m dans les formations éruptives subhorizontales et y est demeurée jusqu'à la base du forage à 500,10 m. Le carottage étant continu, j'ai donc pu disposer d'une coupe verticale de 168,60 m.

Pour simplifier la description, j'ai arbitrairement distingué de bas en haut trois ensembles.

1. De 500,10 à 404,50 m, on trouve essentiellement des labradorites à structures variées, microlithique, intersertale, doléritique. Elles sont constituées fondamentalement d'un plagioclase voisin de $An_{50}$ et d'augite ou de diopside. Comme je l'ai déjà écrit antérieurement (2), ce pyroxène tend à être remplacé partiellement ou même totalement par du sphène et de la chlorite. La monotonie de cet ensemble est rompue par trois intercalations de spilites entre 494,80 et 493,60 m, 480 et 474 m, 429,80 et 420 m. La paragenèse de ces roches est voisine dans les trois cas, avec de l'albite, de la chlorite, du sphène, de la calcite, de l'oligiste et de la goethite.

2. De 404,50 à 371 m, existe un second ensemble dans lequel on n'observe jamais de plagioclase basique. Cet ensemble débute par une dizaine de mètres de tufs de composition chimique rhyodacitique dans lesquels un verre brun rougeâtre unit des éléments anguleux de roches à structure microlithique ou vitreuse et des phénocristaux de quartz corrodé, d'albite et d'orthose. Des albitophyres de 15 m de puissance surmontent ces tufs. Leur composition est analogue à celle des spilites décrites au paragraphe précédent, mais on peut y noter assez souvent la présence d'un peu d'orthose. Enfin, cette série se termine par des rhyolitoïdes associés à des tufs rhyodacitiques avec une intercalation d'ortho-albitophyre entre 377,50 et 374,70 m.

3. De 371 à 331,50 m, les échantillons ont à nouveau une composition de labradorite. En dehors d'un plagioclase variant autour de $An_{50}$ on y trouve de l'augite (ou du diopside), du sphène, de la chlorite et des minerais (magnétite, oligiste, goethite, ilménite). Les teneurs en pyroxène et en sphène sont inversement proportionnelles. Dans les niveaux exempts de pyroxène, donc très riches en sphène, il faut noter une diminution de la

basicité du plagioclase jusqu'aux environs de $An_{35}$, ce qui confère à la roche une composition minéralogique d'andésite à sphène.

Je compléterai cette description en donnant quelques analyses chimiques effectuées sur différents niveaux typiques rencontrés dans le sondage de Sarton :

1, labradorite (442 m); 2, tuf rhyodacitique (400,40 m); 3, orthoalbitophyre (381,40 m); 4, rhyolitoïde (378,10 m); 5, andésite à sphène (347,80 m); 6, labradorite (344 m).

Analystes : M. Patureau (n^os^ 1, 4, 5, 6); M^lle^ Moreau (n^os^ 2 et 3).

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 46,35 | 58,25 | 44,00 | 75,15 | 43,50 | 42,00 |
| $Al_2O_3$ | 15,30 | 16,60 | 19,70 | 10,50 | 18,10 | 13,70 |
| $Fe_2O_3$ | 7,40 | 8,85 | 7,85 | 5,45 | 9,90 | 11,00 |
| FeO | 8,10 | 1,80 | 2,28 | 0,35 | 4,30 | 9,40 |
| MgO | 5,20 | 2,25 | 7,72 | 0,10 | 5,30 | 6,80 |
| MnO | 0,17 | 0,09 | – | 0,03 | 0,14 | 0,12 |
| CaO | 7,00 | 1,55 | 4,28 | 1,50 | 6,15 | 8,60 |
| $Na_2O$ | 2,65 | 2,85 | 4,57 | 5,00 | 3,55 | 1,70 |
| $K_2O$ | 1,20 | 4,10 | 1,95 | 0,45 | 0,90 | 0,70 |
| $P_2O_5$ | 0,75 | 0,12 | 0,62 | 0,28 | 0,20 | 0,25 |
| $TiO_2$ | 2,50 | 1,00 | 2,70 | 0,45 | 3,80 | 2,50 |
| $H_2O(+)$ | 3,50 | 2,30 | 3,70 | 1,00 | 3,50 | 3,00 |
| $H_2O(-)$ | 0,50 | 0,65 | 0,75 | 0,27 | 0,45 | 0,90 |
| $CO_2$ | – | – | 0,80 | – | Traces | Traces |

Il semble qu'on puisse considérer l'ensemble des laves de Sarton comme dérivant toutes d'un magma de type basaltique saturé dont les analyses 1 et 6 reflètent la composition chimique.

Ce magma a subi deux processus évolutifs distincts ou superposés suivant les cas :

*a.* Le premier d'entre eux est celui décrit par J. Jung et R. Brousse (3) qui aboutit aux rhyolites. Je n'ai cependant rencontré qu'exceptionnellement des roches de composition intermédiaire entre les labradorites et les tufs rhyodacitiques.

*b.* Le second correspond à ce qu'on pourrait appeler un phénomène de « *spilitisation* ». Il s'amorce dans les labradorites à sphène où, à la place du pyroxène, on voit cristalliser du sphène et de la chlorite; il est pleinement réalisé dans les spilites avec leur paragénèse classique à laquelle s'ajoute, là aussi, le sphène. On peut penser que ce processus est lié à une action énergique des facteurs pneumatolytiques et hydrothermaux au cours de la cristallisation de la lave.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) A. Bouroz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2611.

(2) N. Morre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2441.

(3) J. Jung et R. Brousse, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 58, n° 267.

*(Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Besançon.)*

STRATIGRAPHIE. — *Sur l'extension du Dévonien en Afghanistan central.* Note (*) de MM. **Albert F. de Lapparent, Jacques de Lavigne** et Mlle **Dorothée Le Maître**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Extension du Dévonien supérieur, richement fossilifère. Découverte du Dévonien moyen marin et fossilifère. Attribution au Dévonien inférieur et moyen de séries rouges largement développées dans l'Afghanistan central.

Le Dévonien n'était connu jusqu'ici qu'en de rares points de l'Afghanistan et il semblait limité aux étages supérieurs Frasnien-Famennien [(1), (2)]. Une exploration des montagnes de l'Afghanistan central en 1963 nous a révélé une extension insoupçonnée de ce terrain et l'existence de séries plus complètes englobant des termes antérieurs au Frasnien.

Le plus bel ensemble se présente à 600 km à l'Ouest de Kaboul, entre Charak et le minaret de Jam (3), particulièrement au col et au village de Ghouk. On distingue dans ce secteur trois ensembles lithologiques superposés :

*a.* Des quartzites blancs, avec graviers ou conglomérats quartzeux, discordants sur des schistes cristallins; ils admettent vers le haut des bancs de calcaires noirs dolomitiques.

*b.* Une épaisse série rouge, surtout formée de conglomérats de grès rouges ou roses, d'argiles rouges. Localement à Ghouk, on a un développement exceptionnel de gypse et de sel gemme exploité souterrainement.

*c.* Des calcaires et des marnes très riches en fossiles du Dévonien supérieur. Parmi les Spiriféridés, abondants, il est des espèces nouvelles. Citons seulement quelques formes bien caractéristiques du Frasnien : *Cyrtospirifer* e. g. *archiaci* Vern., *Cy.* e. g. *orbelianus* Abich, *Cy.* aff. *supradisjuntus* Obrutschew, *Cy.* cf. *seminoi* Le Hon. et des variétés, *Cy.* e. g. *verneuili* Murch., *Pugnoides* e. g. *pugnus* Martin, *Cariniferella* e. g. *iowensis* Stainbrook, un grand *Phacops* sp. (détermination de J. Pillet), premier Irilobite dévonien signalé en Afghanistan. Des niveaux plus élevés apparaissent dans les montagnes dominant le col de Ghouk et montent sans doute jusqu'au sommet du Dévonien.

Une autre région intéressante se trouve à 150 km à l'Ouest de Kaboul, entre Beh Soud et Kadjao. On y voit une puissante série de couches plongeant au Sud et comprenant :

*a.* Des grès grossiers roses et des quartzites blancs à dragées de quartz, discordants sur un granite au col de Ladar et sur des schistes et quartzites noirs près de Beh Soud.

*b.* Des grès rouges et de puissants conglomérats rouges et blancs, dans lesquels s'intercalent d'importantes venues volcaniques.

*c.* Des calcaires noirs à Brachiopodes et Polypiers isolés et des calcaires récifaux à Polypiers coloniaux : cet ensemble pourrait appartenir au Dévonien moyen.

*d.* En effet, les grès, calcaires et marnes qui les surmontent contiennent des Polypiers simples et d'assez nombreux Brachiopodes indiquant un âge frasnien : *Cyrtospirifer* cf. *verneuili* Murch., *Atrypa* gr. *reticularis* (Linné), *Athyris* cf. *concentrica* v. Buch, *Camarotoechia* cf. *koraghensis* C. Reed, *Hypothyridina* sp. nov.

*e.* Puis vient une série schisto-gréseuse avec bancs calcaires, peut être famenienne; elle est surmontée par des calcaires carbonifères à *Productus* et grands Spirifers.

Nous avons noté que les grès et conglomérats rouges se poursuivent assez loin vers l'Ouest et sont particulièrement développés au Sud du village d'Oudjaï. Nous pensons qu'il faut rapporter au même niveau des grès rouges et des conglomérats rouges avec nombreux blocs de cipolins arrachés au substratum, que recoupe dans deux synclinaux faillés la piste de Penjao à Chariston.

Un autre point notable récemment découvert se situe à mi-distance entre Bed Soud et Ghazni. Remontant un vallon à l'Est de la localité de Doni Yarchi, nous avons commencé la coupe d'une grosse montagne anticlinale, en partant du Carbonifère avec ses trois termes : Ouralien à *Spirifer condor*, Moscovien à Spirifers, Goniatite et Trilobites, Dinantien à *Productus* et nombreux Polypiers. Au-dessous des calcaires à entroques de ce dernier terme, on trouve en concordance une série toute différente, comprenant de haut en bas :

— des marnes et des calcaires rouges livrant en quantité *Receptaculites neptuni* Defrance et d'autres espèces de ce genre : Frasnien probable;

— des calcaires en petits bancs et des marnes jaunes à Brachiopodes, indiquant probablement un âge givétien : *Atrypa* cf. *reticularis* (Linné), *A.* cf. *desquamata* Sowerby, *Athyris* sp., *Gurichella* gr. *bifida* A. Roemer;

— des calcaires zoogènes à nombreux Polypiers coloniaux, avec *Acrospirifer* e. g. *speciosus* (peut être *supraspeciosus* Lotze); ce dernier fossile indique un Dévonien moyen certain, Eifélien ou Givétien.

La coupe se continue encore assez loin par des calcaires rouges que nous n'avons pu atteindre en 1963, mais qu'il sera bien intéressant de reconnaître. Ici du moins et pour la première fois, du Dévonien moyen marin est signalé en Afghanistan.

D'autres coupes importantes et variées ont été relevées dans la région de Nawar, c'est-à-dire à l'Ouest de Ghazni. Citons d'abord le col d'Oudjerak, sur la nouvelle piste de Wakak à Ghazni. On y voit, discordants sur des schistes verdâtres très redressés, des quartzites blancs, avec quelques bancs de calcaires dolomitiques; puis des schistes noirs; ensuite une grande série de grès rouges ou roses; finalement des calcaires rouges, équivalents probables de ceux de Doni Yarchi : ils sont en effet surmontés par des calcaires noirs à entroques, vraisemblablement dinantiens, au village de Charna.

Nous avons retrouvé des choses comparables entre le Dacht-i-Nawar et Maleston où, en discordance sur les schistes métamorphiques, on voit une

puissante série aux faciès variés : quartzites roses, conglomérats rouges, schistes noirs, calcaires à Brachiopodes, calcaires rouges. Il en est ainsi autour de Maleston d'une part, entre les cols 3 590 et 3 555 m au Sud-Ouest de Bukhara-i-Nawar d'autre part. Il y a tout lieu d'attribuer au Dévonien, par continuité avec la région de Wakak, cet ensemble encore incomplètement étudié.

Pour terminer l'exposé, revenons aux deux gisements du Koh-i-Baba connus antérieurement.

Le Dévonien supérieur richement fossilifère de Zard Sang, découvert en 1961 (2), nous a encore fourni en 1963 de nombreux Brachiopodes et des Polypiers variés qui sont à l'étude. Mais le gisement s'est révélé décevant pour la stratigraphie, car il est formé de blocs faillés, et ce, jusqu'au sommet 3 900 m où le Dévonien butte par faille contre des conglomérats et des grès rouges.

Quant aux petits affleurements disloqués du col d'Hajigak, signalés d'abord par Hayden (4), ils présentent à la base tantôt des conglomérats rouges discordants sur les phyllades, tantôt des dolomies bréchiques et des grès roses, le tout étant recouvert par des calcaires noirs à Polypiers dinantiens. Il semble donc que le Dévonien soit ici très réduit et que le Carbonifère reposerait directement sur du Dévonien rouge, comme on l'a signalé dans l'Elbourz (5).

*En conclusion*, ce n'est plus seulement en deux points, mais dans une douzaine de localités, qu'on peut désormais indiquer du Dévonien en Afghanistan central.

Du point de vue stratigraphique, on y connaît un Frasnien richement fossilifère et des formes indiquant le Famennien. En un ou deux endroits, le Dévonien moyen est marin, avec sans doute le Givétien et l'Eifélien.

Au-dessous du Dévonien marin, on a de puissants dépôts détritiques, rouges le plus souvent, avec localement des évaporites. Il y a tout lieu de penser que ces formations couvrent ordinairement le Dévonien inférieur et moyen, comme on l'admet dans l'Elbourz; elles sont partout discordantes sur les séries anciennes, gneiss, granite, schistes et quartzites de Kotandar.

C'est dire que l'Afghanistan central s'annonce comme une région très importante pour l'étude du Dévonien et de ses faciès variés et qu'on pourra le comparer au Dévonien de l'Elbourz en Iran.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) G. Mennessier, *Afghanistan, Lexique stratigr. internat.*, III, fasc. 9 *a*, 1961.

(2) A. F. de Lapparent et D. Le Maître, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, fasc. 6, 1963, p. 188.

(3) A. Maricq et G. Wiet, *Mém. Délégat. franç. Afghanistan*, 16, 1959.

(4) H. H. Hayden, *Mem. geol. Surv. India*, 39, 1911.

R. Furon, *Mém. Muséum Hist. nat.*, 7, n° 2, 1941.

(*Institut catholique de Paris et Faculté libre des Sciences de Lille.*)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Détermination d'âge isotopique faite sur une roche grenue de Tahiti par la méthode potassium-argon.* Note (*) de
MM. **Daniel Krummenacher, Roger Laurent** et **Jacques Noetzlin**,
présentée par M. Francis Perrin.

Une détermination préliminaire de l'âge potassium-argon d'une syénite néphélinique prélevée au centre de l'île de Tahiti a donné 8,44 M. A. Les roches les plus anciennes de cette île seraient donc d'âge pliocène moyen.

*Introduction.* — A. Lacroix (1910) a été le premier à signaler l'existence de roches alcalines grenues au centre de l'île volcanique de Tahiti et en a donné une description pétrographique détaillée. Celle-ci a cependant porté sur des échantillons récoltés par plusieurs naturalistes à des époques différentes.

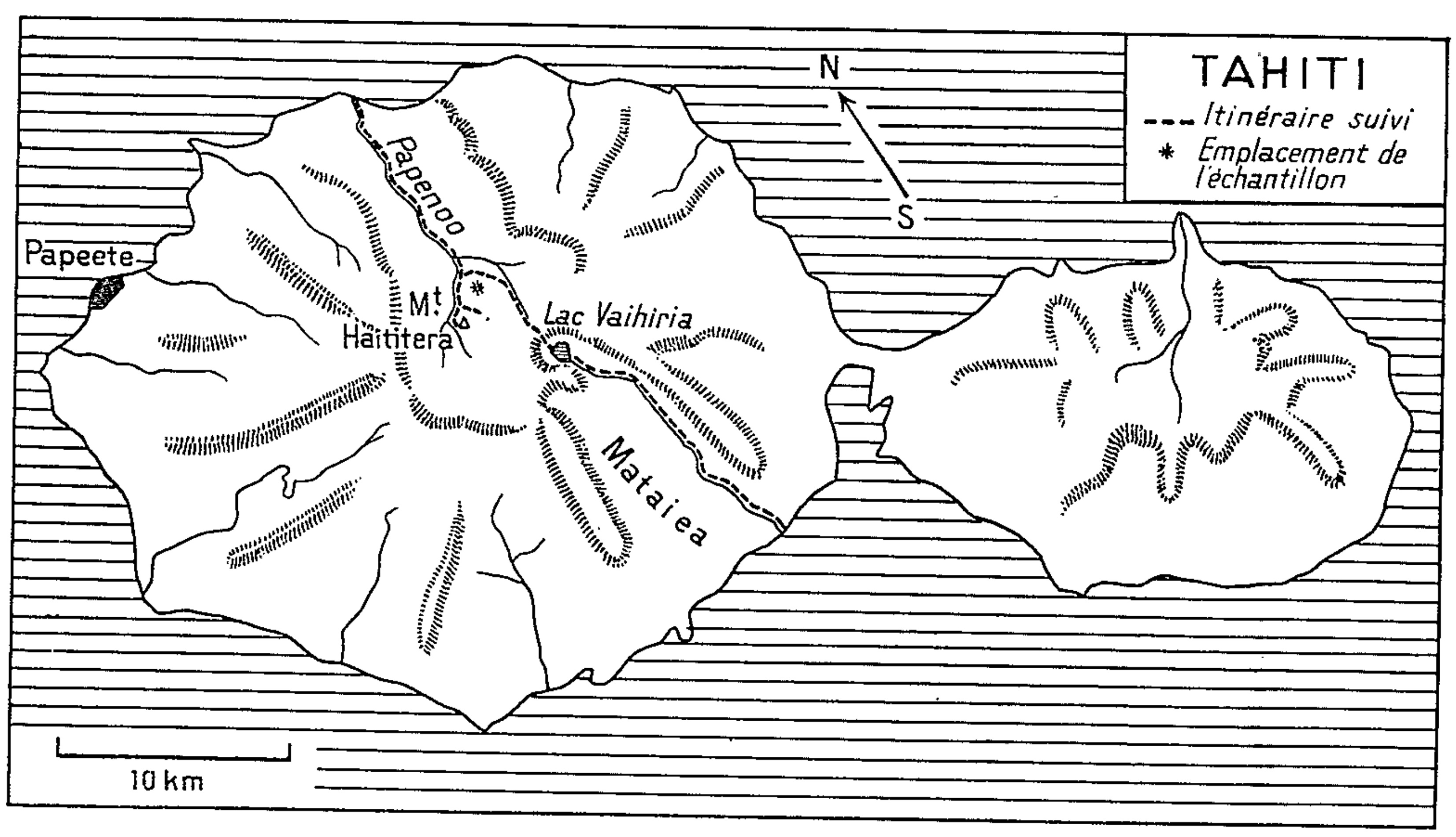
Dans son travail, aujourd'hui classique, cet auteur décrit des types très variés de roches grenues, microgrenues et volcaniques et démontre que toutes les roches de Tahiti présentent un air de famille fort net, forment une série continue et qu'elles doivent très certainement leur origine à un magma commun. Cependant restait posé le problème des relations des roches grenues et microgrenues avec les roches volcaniques. Sont-elles contemporaines ou les deuxièmes sont-elles postérieures aux premières ? Dans la première hypothèse, les roches grenues du centre de l'île de Tahiti devraient leur formation à une phase du cycle volcanique qui a donné naissance à cette île : ce fait confirmerait directement l'origine magmatique commune de toutes ces roches, comme le voulait A. Lacroix. Selon l'autre hypothèse, les roches grenues représenteraient un substratum ancien de l'île, ce qui constituerait un argument en faveur de l'existence d'un vieux continent pacifique effondré.

L'un de nous (D. K.) a eu le privilège de faire en septembre 1963 la traversée de l'île, pour étudier les affleurements de roches grenues, comprendre les relations entre roches grenues et effusives et enfin rapporter des échantillons sur lesquels il a procédé ensuite à quelques datations par une méthode isotopique, la méthode potassium-argon.

*Données géologiques.* — L'itinéraire suivi traverse l'île de Tahiti suivant le croquis ci-après.

Les premières roches grenues en place apparaissent à la cote 150 m environ dans la vallée de la Papenoo et forment le fond rarement visible de la rivière. Elles sont de types pétrographiques variant de la syénite néphélinique au gabbro essexitique. Ces deux extrêmes pétrographiques

doivent présenter pratiquement le même âge, car on trouve des enclaves de syénite dans le gabbro et l'inverse, avec cependant une nette prédominance du deuxième cas sur le premier. Ces roches grenues sont recoupées de roches filoniennes (basalte andésitique fin, andésite à olivine, roche fine du type des tinguaïtes et des camptonites) qui terminent très certainement le cycle de formation des roches grenues (filons étirés, cassés, se perdant dans la roche grenue). Les relations entre basaltes — auxquels est due la structure actuelle de l'île — et roches grenues sont les suivantes : le basalte repose toujours sur la roche grenue; il emballe, lors de ses dernières coulées,




des débris de roches grenues et filoniennes et, en grand, stratigraphiquement, il coiffe les roches grenues du centre de l'île mises à nu par une érosion très profonde.

*Description de l'échantillon daté.* — Nous avons choisi pour notre datation potassium-argon une roche grenue reconnue au microscope riche en feldspath potassique. Il s'agit d'une syénite néphélinique massive provenant de la vallée de la Tahinu (*voir figure*), mais comme il en existe également dans la vallée de la Vainavenave et au mont Haititera. Sous le microscope, cette roche présente des baguettes allongées de plagioclase (albite-oligoclase) souvent corrodés par l'orthose et enrobés par des grains de néphéline et de sodalite. On note la présence de grains de hornblende bakévicitique et d'augite un peu sodique. Celle-ci semble antérieure à l'amphibole. Le sphène est abondant. Un peu de minerai de fer et quelques restes d'amphibole sodique.

*Données analytiques.* — La roche ci-dessus a été broyée et passée au tamis 60 « mesh » et la fraction leucocrate retirée à l'aide d'un séparateur

magnétique. La mesure d'âge a été effectuée directement sur cette fraction; en voici les données analytiques :

| | | | |
|---|---|---|---|
| K (%)............ | 4,01 | $^{40}A$ atmosphérique (%)... | 64 |
| $^{40}A/^{40}K$........... | $4,941.10^{-4}$ | Age K/A.............. | 8,44 M. A. |

*Constantes utilisées :* $\lambda_\beta = 4,72.10^{-10}$ année$^{-1}$, $\lambda_K = 0,584.10^{-10}$ année$^{-1}$ $^{40}K/K = 1,19.10^{-2}$ atome %.

L'argon a été extrait par fusion du minéral (env. 0,7 g) à l'aide d'un four à haute fréquence à la température de 1350° environ. Un traceur $^{38}A$ a été ajouté (env. $10^{-6}$ cm$^3$ N. P. T.) et les gaz ont été purifiés sur une trappe constituée de zirconium, titane et cuivre dont la température a été abaissée graduellement en fin d'opération de 700° à la température ordinaire. L'argon a été mesuré statiquement sur un omégatron Philips que nous avons spécialement adapté à l'analyse de l'argon. Nous ne donnerons pas ici les caractéristiques de cet appareil que nous décrirons dans un article ultérieur; nous précisons cependant que l'omégatron est un spectromètre de masse à résonance utilisé pour la première fois par Sommer et coll. (1951) et fonctionnant sur le principe du cyclotron. Cet appareil, utilisé habituellement avec un aimant permanent donnant 3 500 à 4 000 gauss, a fonctionné ici avec un électroaimant fournissant jusqu'à 10 000 gauss et permettant ainsi la résolution facile des isotopes de l'argon. Nous devons cet équipement au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique.

*Conclusions.* — Les roches les plus anciennes de l'île de Tahiti, roches grenues affleurant au centre de l'île, auraient été mises en place au milieu du Pliocène [*voir* la question de l'échelle des temps géologiques dans Evernden et coll. (1961) (1) et Kulp (1961) (2)]. Elles ne représenteraient donc pas les restes d'un ancien continent pacifique disparu, ce qui est conforme à l'opinion que tenait A. Lacroix (3).

Nos recherches dans un proche futur vont permettre de préciser l'âge des diverses roches formant l'île de Tahiti et des îles avoisinantes. Elles permettront de reconnaître si ces îles ont le même âge et, si tel ne devait pas être le cas, nous serions à même d'en déduire un déplacement du volcanisme dans cette région du Pacifique. Terminons enfin en signalant que I. Mc Dougall (1964) (4) a déterminé, à l'aide de la même méthode, l'âge des laves des îles hawaïennes : celui-ci s'échelonne de 8,5 M. A. aux temps actuels. Notre détermination préliminaire fournirait donc pour Tahiti un âge en accord avec les résultats de Mc Dougall pour Hawaï. Là encore, nous nous trouvons confirmer les opinions tenues par A. Lacroix.

M. de Neufbourg, géologue au B. R. G. M. à Papeete, a bien voulu nous donner de nombreuses précisions sur les données géologiques des îles de Tahiti et de Morea et nous avons eu avec lui de fructueuses discussions. A M. Jaÿ et à son fils Henri, nous devons l'organisation et la conduite

de notre petite expédition. Une publication plus détaillée de la méthode et de l'équipement employés pour les datations sera faite dès que ces dernières seront terminées.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) J. F. EVERNDEN et coll., *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 23, 1961, p. 78-99.
(2) J. L. KULP, *Science*, 133, 1961, p. 1105-1114.
(3) A. LACROIX, *Soc. Géol. Fr.*, 7, 1910, p. 89-124.
(4) I. MC DOUGALL, *Bull. Soc. Geol. Amer.*, 75, nº 2, 1964, p. 107-123.
(5) H. SOMMER et coll., *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 697.

(*Laboratoires de Géochimie et de Minéralogie de l'Université de Genève.*)

RADIOGÉOLOGIE. — *Ages absolus par la méthode au strontium de quelques roches d'Angola.* Note (*) de M. **Francisco Mendès**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Vingt échantillons de roches éruptives provenant d'Angola ont été datés par la méthode au strontium appliquée aux biotites. Les résultats des mesures ont donné des âges qui vont de 500 jusqu'à 2 500 M. A.

Il n'existait, à ce jour, aucune mesure de géochronologie pour le vaste territoire d'Angola. Pour commencer l'étude de cette région d'Afrique, nous avons mesuré l'âge absolu, par la méthode au strontium, de biotites extraites de 20 échantillons de roches cristallines. Ces échantillons ont été recueillis de façon à couvrir l'ensemble du territoire.

L'esquisse géologique jointe (*fig.*) permet de distinguer en Angola les grandes unités suivantes :

— une formation Crétacé-Tertiaire qui recouvre une vaste région intérieure et une étroite bande tout le long de la côte;

— la formation du Karroo et la formation du Kundelungu et du schisto-calcaire qui dessinent, dans la partie Nord - Nord-Ouest, deux langues de moindre superficie;

— les formations granitiques et les formations métamorphiques du complexe de base, bien développées à l'ouest du territoire, et en bordure de la bande Crétacé -Tertiaire.

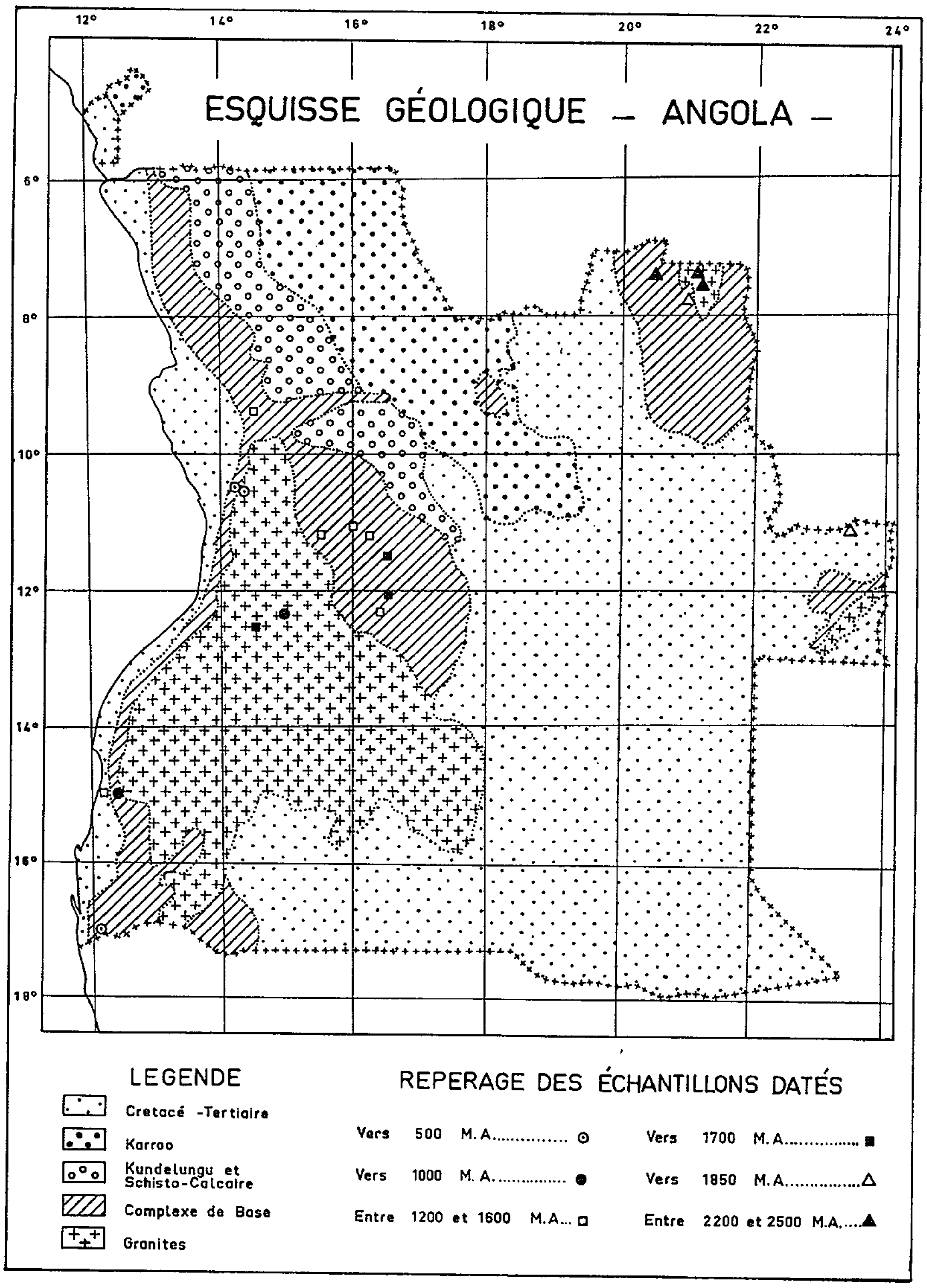
Ces formations se retrouvent en petits affleurements disséminés dans le bassin du Crétacé-Tertiaire. Les plus importants de ces affleurements se localisent dans les parties Est et Nord-Est du territoire.

Les échantillons datés proviennent tous des formations granitiques et des formations métamorphiques du complexe de base. La situation des lieux de prélèvement est donnée par la figure et par les coordonnées géographiques ci-dessous :

| | Lat. S. | Long. E. | | Lat. S. | Long. E. |
|---|---|---|---|---|---|
| (Gn) 750......... | 07°53′ | 21°07′ | (Gr) 775......... | 12°20′ | 16°30′ |
| (Gr) 751......... | 07 12 | 21 13 | (Gn) 778......... | 10 51 | 14 22 |
| (Di) 752 ........ | 07 11 | 21 12 | (Gn) 779......... | 10 54 | 14 16 |
| (Gr) 755......... | 07 21 | 20 49 | (Gn) 780......... | 10 54 | 14 16 |
| (Gr) 756......... | 12 55 | 14 50 | (Gr) 798......... | 11 07 | 23 58 |
| (Gr) 770......... | 11 08 | 16 00 | (Gr) 799......... | 17 03 | 12 17 |
| (Gn) 771......... | 11 20 | 16 20 | (Gr) 800......... | 09 41 | 14 49 |
| (Gr) 772......... | 11 20 | 15 50 | (Gr) 802......... | 15 01 | 12 24 |
| (Gr) 773......... | 12 09 | 16 45 | (Gr) 803......... | 15 01 | 12 26 |
| (Gr) 774......... | 11 56 | 16 42 | (Gr) 804......... | 12 30 | 15 01 |

La biotite a été extraite des échantillons et les mesures ont été effectuées par la technique des dilutions isotopiques avec un spectromètre de masse

« Metropolitan Vickers de type MS 2 S ». La méthode opératoire et le calcul de l'erreur ont été décrits par M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette [1]. Les teneurs sont exprimées en microgrammes par gramme




de biotite. L'âge est en million d'années, la notation $^{87}Sr^*$ (%) indique le pourcentage de strontium 87 radiogénique dans le strontium 87 total. Les constantes utilisées dans les calculs sont :

$^{87}Rb = 0,2785$ pour 1 atome de rubidium normal,

$^{87}Sr = 0,0702$ pour 1 atome de strontium normal,

$\lambda^{87}Rb = 1,47.10^{-11}$ an$^{-1}$ [Flyn et Glendenin [2]].

Un échantillon de biotite de chaque roche a été mesuré. La roche d'où elle a été extraite est désignée par la notation (Gr) pour les granites, (Di) pour les diorites quartziques, (Gn) pour les gneiss. Les résultats analytiques sont les suivants :

| Origine. | $^{87}$Rb. | $^{87}$Sr*. | $^{87}$Sr* (%). | Age. | Origine. | $^{87}$Rb. | $^{87}$Sr*. | $^{87}$Sr* (%). | Age. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (Gn) 750..... | 118 | 3,247 | 27 | 1852 ± 62 | (Gr) 775..... | 172 | 4,098 | 63 | 1599 ± 25 |
| (Gr) 751..... | 162 | 6,022 | 74 | 2479 ± 22 | (Gn) 778..... | 130 | 0,9415 | 41 | 490 ± 8 |
| (Di) 752..... | 174 | 6,466 | 86 | 2479 ± 40 | (Gn) 779..... | 237 | 1,776 | 51 | 509 ± 58 |
| (Gr) 755..... | 200 | 8,675 | 76 | 2297 ± 70 | (Gn) 780..... | 138 | 1,049 | 19 | 513 ± 59 |
| (Gr) 756..... | 200 | 4,991 | 77 | 1678 ± 40 | (Gr) 798..... | 183 | 5,405 | 64 | 1869 ± 40 |
| (Gr) 770..... | 215 | 4,667 | 86 | 1463 ± 30 | (Gr) 799..... | 163 | 1,208 | 60 | 503 ± 26 |
| (Gn) 771..... | 192 | 4,373 | 43 | 1531 ± 36 | (Gr) 800..... | 146 | 3,032 | 75 | 1398 ± 73 |
| (Gr) 772..... | 326 | 7,683 | 94 | 1586 ± 31 | (Gr) 802..... | 138 | 2,622 | 62 | 1281 ± 57 |
| (Gr) 773..... | 135 | 3,381 | 55 | 1678 ± 70 | (Gr) 803..... | 156 | 2,122 | 46 | 920 ± 24 |
| (Gr) 774..... | 151 | 3,796 | 83 | 1694 ± 34 | (Gr) 804..... | 282 | 4,440 | 69 | 1062 ± 24 |

Il paraît possible de grouper les valeurs pour les âges de la façon suivante :

1° Vers 500 M. A.

2° Vers 1000 M. A.

3° Entre 1200 et 1600 M. A.

4° Vers 1700 M. A.

5° Vers 1850 M. A.

6° Entre 2 200 et 2 500 M. A.

Il faut noter que les âges à 500 M. A. sont localisés le long de la bordure sédimentaire de la côte, à l'Ouest. Il s'agit peut-être là de biotite de roches plus anciennes rajeunies le long d'une zone étroite en bordure du bassin sédimentaire. Cette zone se retrouve d'ailleurs au Nord et au Sud de l'Angola, où elle a été signalée par L. Cahen (3). Les autres groupes se distribuent un peu partout, mais toujours dans le grand plateau intérieur.

Dans une publication ultérieure in *Garcia da Orta* (Lisbonne) nous donnerons plus de détails sur les données analytiques et sur les roches étudiées.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

(2) K. F. Flynn et L. E. Glendenin, *Phys. Rev.*, 116, n° 3, 1959, p. 744-748.

(3) L. Cahen, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 91, 1961, p. 535-567.

*(Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand et Junta de Investigações do Ultramar, Lisboa, Portugal.)*

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur un présumé Dinoflagellé,* Arpylorus *nov. gen. du Gothlandien de Tunisie.* Note (*) de M. **François Calandra**, présentée par M. Jean Piveteau.

La présence d'un archéopyle caractéristique analogue à celui de bien des Dinoflagellés du Secondaire, appuie l'attribution, sinon certaine du moins fort justifiée, d'*Arpylorus* n. g. *antiquus* n. sp. du Gothlandien de Mecheguig I, à ce groupe jusqu'ici connu seulement à partir du Permien.

Il est encore trop tôt, en Paléoprotistologie, pour tenter de déduire l'apparition d'un groupe de l'âge des sédiments les plus anciens où ses représentants nous sont connus. Ainsi les dernières découvertes de Dinoflagellés dans le Lias inférieur (1), puis dans le Permien (2) semblent surtout postuler une ancienneté plus grande. Nous pensons apporter ici une preuve extrêmement vraisemblable de leur existence au Paléozoïque.

En effet, des argiles du Gothlandien de Tunisie (3) contenant un microbios à Chitinozoaires, spores et Acritarches assez riche, nous ont fourni un type nouveau de microplanctonte, fort curieux, présentant un caractère maintenant considéré comme propre aux Dinoflagellés fossiles : la possession d'un archéopyle parfaitement défini.

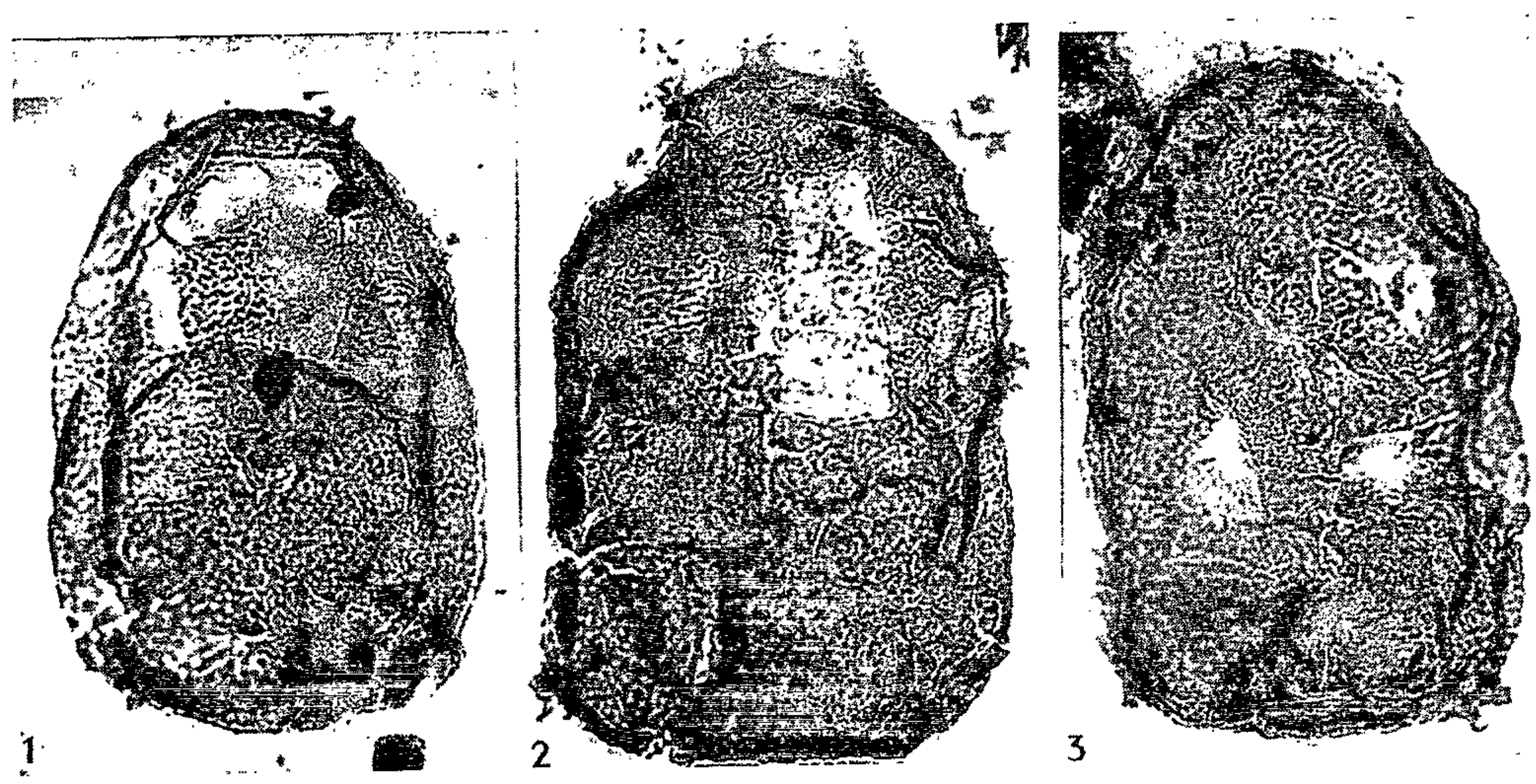
Les travaux de W. R. Evitt (4) ont apporté la démonstration de l'appartenance aux Dinoflagellés de toute une série de formes jusque là de position systématique imprécise et discutée (Hystrichosphères). Parmi les critères morphologiques retenus par cet auteur, la présence d'une ouverture qu'il a appelée archéopyle, revêt une importance particulière. Cette ouverture operculée, observée chez de nombreux Dinoflagellés fossiles indubitables, est souvent polygonale car elle peut correspondre, soit à une, soit à plusieurs plaques d'une tabulation existante ou sous-jacente.

La plupart des spécialistes s'accordent aujourd'hui sur la signification de l'archéopyle en tant que marque d'une parenté certaine avec les Dinoflagellés. Ainsi la possession d'un sillon transversal ou d'une structure équatoriale homologue (éventuellement d'un sillon longitudinal) n'est plus, comme autrefois, indispensable pour démontrer une affinité péridinienne.

Le nouveau type du Gothlandien de Mecheguig, auquel je donne le nom d'*Arpylorus antiquus* n. g. n. sp. (5) possède précisément un archéopyle latéral très bien caractérisé, correspondant exactement à la définition donnée par Evitt de cette structure ou mieux de cet organite. Dans la majorité des individus rencontrés (une quinzaine), la plaque (opercule) fermant l'archéopyle est conservée. Elle est détachée et bien visible à l'intérieur de l'holotype (*fig.* 1) ainsi que dans l'un des syntypes (*fig.* 2).

L'archéopyle d'*Arpylorus* est de forme trapézoïdale, parfois presque rectangulaire, les angles supérieurs pouvant être un peu arrondis ou tronqués. Sa base est proche d'une ligne sensiblement équatoriale dans l'orientation admise. L'état d'aplatissement de tous les individus empêche malheureusement de se former une idée parfaitement objective de leur morphologie originelle.

La forme générale est ovoïdale; l'apex (marqué par la position de l'archéopyle) est arrondi tandis que l'antapex est souvent aplati ou peu bombé. Les pôles de plusieurs individus portent de fines expansions



1 2 3

Fig. 1 à 3. — Dinoflagellé présumé du Gothlandien.
*Arpylorus antiquus* n. g. n. sp., Sondage Mecheguig I, S.E.R.E.P.T., Tunisie.
(G × 350 env.)

membraneuses, trop mal conservées pour pouvoir être bien décrites (*fig.* 3). La paroi du test, d'un brun doré assez foncé [6] est simple, mince et très souvent plissée longitudinalement ou transversalement d'une manière quelconque, sans rapport apparent avec une tabulation. Elle est fortement ornementée de vermiculations qui nous ont paru semblables chez tous les individus.

*Arpylorus antiquus* est bien différent de tout ce qui a été décrit; on peut toutefois le rapprocher des genres *Pyxidiella* Cookson et Eisenack et *Hexagonifera* Cooks. et Eis. ainsi que de la *Forma C* d'Evitt [7]. Les vestiges d'expansions membraneuses polaires d'*Arpylorus* et son archéopyle quadrangulaire latéral, l'archéopyle hexagonal d'*Hexagonifera*, celui subapical de *Pyxidiella* et celui apical à contour en zigzag de la *Forma C* séparent bien nettement ces divers types les uns des autres. La *Forma C* est pour Evitt, un Dinoflagellé indubitable, l'espèce *Hexagonifera glabra* est citée par Eisenack [8] comme porteuse de corpuscules internes analogues à ceux qu'il signale dans les *Deflandreaceæ*, quant au

genre *Pyxidiella* déjà classé par W. R. Evitt dans les Dinoflagellés, il évoque singulièrement les corpuscules ou corps internes des *Deflandrea*, qui sont souvent lisses, mais parfois ornementées comme par exemple chez *D. heterophlycta* Deflandre et Cookson (9).

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) W. R. Evitt, *J. Paleont. U. S. A.*, 35, 1961, p. 996-1002.

(2) P. Tasch, *Micropaleontology*, 9, 1963, p. 332-336.

(3) Sondage Mecheguig I de la Société de Recherches et d'Exploitation des Pétroles de Tunisie (S.E.R.E.P.T.) qui a bien voulu autoriser la présente publication.

(4) *Micropaleontology*, 7, 1961, p. 385-420; *Proc, Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 49, 1963, p. 158-164 et 298-302.

(5) *Arpylorus*, contraction de *Archæo-pylo-phorus. Arpylorus* nov. gen. Test de matière organique ovoïdal, muni d'un archéopyle latéral quadrangulaire à angles supérieurs parfois arrondis ou tronqués, portant des vestiges d'expansions membraneuses polaires. Générotype : *A. antiquus* n. sp. Caractères du genre. Paroi brune vermiculée. Dimensions de l'holotype : $L = 157\,\mu$; $l = 110\,\mu$. Syntypes : $L = 125\text{-}170\,\mu$; $l = 100\text{-}130\,\mu$. Archéopyle : $L = 50\text{-}60\,\mu$; $l = 35\text{-}45\,\mu$.

(6) Donnée ici à titre documentaire, la couleur n'a pas de valeur diagnostique.

(7) *Micropaleontology, loc. cit. supra, pl.* 2, fig. 9, 1961, p. 391.

(8) *N. Jb. Geol. Paläont.*, Abh. 112, 1961, p. 315.

(9) *Austr. J. of Mar. Freshwat. Res.*, 6, 1955, *fig.* 5, p. 249.

*(Service de Palynologie du Centre de Recherches de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Pau et Laboratoire de Micropaléontologie de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.)*

PRÉHISTOIRE. — *Détermination par diffraction X de la température de cuisson d'un ossement calciné. Application au matériel préhistorique.* Note (*) de M. **Guy Périnet**, présentée par M. Jean Wyart.

L'aspect noirâtre ou l'absence de protéine dans un ossement ne sont pas nécessairement l'indice d'une calcination mais une modification de son diagramme de rayons X permet de dire s'il y a eu cuisson et à quelle température.

En préhistoire, le problème de la présence de l'Homme dans un horizon donné est très difficile à résoudre en l'absence de témoins de l'industrie humaine et si l'on a la chance de trouver des ossements brulés on obtient une certitude puisque, par définition, seul un être humain peut être capable d'utiliser le feu.

Le problème essentiel est donc de savoir si l'os examiné a réellement été calciné; en l'absence d'un foyer bien caractérisé le préhistorien se fie généralement à l'aspect noirâtre de l'ossement pour affirmer qu'il a été cuit. Or nous avons constaté, par des méthodes radiocristallographiques, chimiques et spectrographiques que cet examen macroscopique, purement visuel, est très aléatoire alors qu'un examen aux rayons X peut donner une certitude.

En effet, c'est un fait bien connu qu'un traitement thermique suffisant modifie la structure de la partie minérale car on a constaté que le diagramme de rayons X qui correspondait originellement au phosphate tricalcique devient, après traitement, celui de l'hydroxyapatite.

Nous avons voulu savoir exactement à quelles températures il se produisait des modifications dans le diagramme et nous avons réalisé une série de cuissons à température croissante dans un four électrique, chaque traitement durait une demi-heure après équilibre thermique à la température choisie.

Nous avons constaté que jusqu'à 550° il ne se produit aucune modification, mais qu'entre 550 et 600° un changement brutal se manifeste par la transformation du phosphate tricalcique en une hydroxyapatite mal cristallisée [en particulier le doublet (211) et (112) n'est pas résolu même avec une chambre de grand diamètre et avec le rayonnement du cobalt]. Ensuite à 700° la cristallisation est nettement améliorée et toutes les raies sont parfaitement résolues. A plus haute température, même à 900° le diagramme ne change pas.

Nous obtenons ainsi deux températures repères, à 600 et 700°. Cette méthode a été appliquée à des ossements qui nous ont été procurés par Henri de Lumley. Ils proviennent d'un foyer bien en plan dans une cabane de l'abri sous roche des Peyrards dans le Luberon (Provence). Ces ossements, d'âge moustérien, n'ont pas un aspect uniforme : certains sont blancs, d'autres gris et certains blancs d'un côté, gris de l'autre.

Une analyse chimique d'azote organique (méthode de Kjeldhal) a confirmé l'absence de protéine.

L'examen aux rayons X a montré que la partie blanche des ossements correspondait à une cuisson au-dessus de 700° tandis que la fraction grise indiquait une cuisson entre 600 et 700°.

Ainsi ce sont les ossements blancs qui ont été calcinés à la température la plus élevée.

Par ailleurs nous avons examiné plusieurs ossements d'aspect noirâtre, donnant l'impression d'avoir été cuits; ils nous ont toujours été procurés par Henri de Lumley mais proviennent du gisement Villafranchien du Vallonet, près de Menton.

Une analyse d'azote organique a montré qu'il subsistait une fraction importante de protéine (un tiers environ).

Un examen spectrographique par étincelage à l'arc permanent a permis de déceler une forte teneur en fer et cuivre ainsi que des traces de plomb, zinc et aluminium.

Quant à l'examen aux rayons X, il a donné un diagramme de phosphate tricalcique, donc il n'y a pas eu cuisson ou bien elle a eu lieu au-dessous de 600°.

Dans ces conditions il apparaît très problématique d'affirmer la présence d'un feu, la coloration noire étant due à des sels de fer ou de cuivre.

*En résumé*, quand un ossement a été réellement calciné, un examen aux rayons X donne une certitude; par contre quand il a été soumis faiblement à l'action du feu (une cuisson de viande par exemple) ce traitement thermique est insuffisant pour modifier le phosphate de l'os et même pour détruire sa protéine. Dans ce dernier cas, nous n'avons donc aucun moyen pour contrôler l'existence d'un feu.

(*) Séance du 3 février 1964.

*(Centre de Recherches physiques, Marseille.)*

GÉOGRAPHIE. — *Interpolation sur le globe pour le calcul automatique d'une carte d'isolignes à partir d'une distribution quelconque d'une donnée scalaire.* Note (*) de M. **René Emsalem**, présentée par M. Pierre Tardi.

Interpolation par l'emploi de polynomes trigonométriques en vue de calculs automatiques préalables à des tracés d'isoplèthes. La méthode vise à fournir une solution naturelle, pour l'analyse géographique, des problèmes de distribution dans l'espace posés par des dispersions de données.

Une grandeur scalaire $y$, distribuée à un instant déterminé sur une surface liée au globe, est conçue, en vue de l'analyse géographique, comme une fonction *uniforme* et *continue* des coordonnées géographiques. C'est, par exemple, la pression atmosphérique, ou la température, sur une surface horizontale, ou la hauteur géopotentielle, ou la température, sur une surface isobare, ou encore, une somme de précipitations au sol. La valeur de $y$ n'est jamais connue, dans de telles études, qu'en un nombre limité de points et ne serait calculable en un point quelconque du champ que si l'évolution de $y$ était réglée par des lois parfaitement établies, ce qui n'est pas du tout réalisé. Dans ce cas, du reste, la connaissance de $y$ dépendrait de paramètres observables eux-mêmes de façon discontinue et qui, étant aussi ou des scalaires ou réductibles à des scalaires, nécessiteraient, sans parler de l'interpolation dans le temps, une interpolation dans l'espace. La présente Note, dans le cadre des problèmes ci-dessus et de tous problèmes analogues traitant d'un scalaire associé à une répartition géographique dont on veut démêler la loi, s'efforce de proposer, pour le calcul des systèmes d'isolignes, une méthode évitant notamment l'arbitraire et le laisser-aller de certains tracés « à la main ». Elle a été précédée d'essais exécutés avec les moyens du Laboratoire de Calcul numérique dépendant du C. N. R. S. [1].

$y$ varie le long de tout parallèle comme une fonction périodique de la longitude $\lambda$, la période étant égale au périmètre du parallèle. On imagine $y = f(\lambda, \varphi)$, $\varphi$ étant la latitude, comme ayant des dérivées partielles continues, et l'on admet que le globe est divisible, au moyen de courbes $f'_\lambda = 0$ (ou $f'_\varphi = 0$), en un nombre fini de domaines à l'intérieur desquels $f'_\lambda$ (ou $f'_\varphi$) ne change pas de signe. On peut ainsi partager tout parallèle (et tout méridien), parcouru dans un sens donné, en un nombre fini d'arcs le long de chacun desquels $y$ croît, ou décroît. $y$ est donc égal, sur le parallèle $\varphi_0$, à la somme d'une série de Fourier [2], et l'on a

$$(1)\quad f(\lambda, \varphi_0) = \frac{a_0(\varphi_0)}{2} + a_1(\varphi_0)\cos\lambda + b_1(\varphi_0)\sin\lambda + \ldots + a_m(\varphi_0)\cos m\lambda + b_m(\varphi_0)\sin m\lambda + \ldots,$$

avec

$$(2)\quad \begin{cases} a_0 = \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_0^{2\pi} f(\lambda, \varphi_0)\, d\lambda, \quad \ldots, \quad a_m = \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_0^{2\pi} f(\lambda, \varphi_0)\cos m\lambda\, d\lambda, \\ b_m = \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_0^{2\pi} f(\lambda, \varphi_0)\sin m\lambda\, d\lambda, \quad \ldots \end{cases}$$

$a_m$ et $b_m$ sont des fonctions continues et périodiques de $\varphi$, de période $2\pi$. De plus, on a, par exemple pour $a_m$ :

$$\left(\frac{da_m}{d\varphi}\right)_{\varphi_0} = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f'_\varphi(\lambda, \varphi_0)\cos m\lambda\, d\lambda = 2f'_\varphi(\lambda_0, \varphi_0)\cos m\lambda_0,$$

cette égalité étant satisfaite pour une ou plusieurs valeurs de $\lambda$. Toute détermination $\lambda_0$ est une fonction implicite de $\varphi$, définie et continue au voisinage de $\varphi_0$ si l'on suppose que, pour $\lambda_0$, $\varphi_0$, la dérivée par rapport à $\lambda$ de $[f'_\varphi(\lambda, \varphi)\cos m\lambda]$ n'est pas nulle. Les méridiens $\cos m\lambda = 0$ délimitant, avec les courbes $f'_\varphi = 0$, un nombre fini de domaines à l'intérieur desquels le produit $[f'_\varphi \cos m\lambda]$ ne change pas de signe, l'intervalle $(0, 2\pi)$ se partage pour $\lambda(\varphi)$ en un nombre fini d'intervalles à l'intérieur desquels $[f'_\varphi[\lambda(\varphi), \varphi]\cos m\lambda(\varphi)]$ conserve un signe constant et $a_m$ est monotone. $a_m$, ainsi que $b_m$. peut donc être développé en une série de Fourier. On aboutit à un tableau dont la première ligne se déduit de la série (1) par substitution aux $a$ et $b$ des termes indépendants de leur développement et dont la première colonne est fournie par le développement de $a_0/2$.

On obtient une forme approchée de (1) en tronquant le tableau à la diagonale ayant pour extrémités les termes doubles de rang $(m+1)$ des premières ligne et colonne. Groupant ensemble, dans ce polynome trigonométrique, les termes d'ordre $p$, qui sont tous les produits, écrits sans coefficients, [sin (ou cos) $k_1\lambda \times$ sin (ou cos) $k_2\varphi$] tels que $k_1 + k_2 = p$, produits qui sont au nombre de $4p$, on trouve, avec le terme initial indépendant, $[1 + 2m(m+1)]$ pour le nombre total des produits retenus, qui s'élèvent jusqu'à l'ordre $m$. L'expression du polynome est

$$(3)\quad A_0 + A_{1;\,0}^{0;\,0}\cos\lambda + A_{0;\,1}^{0;\,0}\sin\lambda + A_{0;\,0}^{1;\,0}\cos\varphi + A_{0;\,0}^{0;\,1}\sin\varphi + \ldots + A_{k,\,0}^{0,\,k'}\cos k\lambda\sin k'\varphi$$
$$+ A_{0,\,k}^{k',\,0}\sin k\lambda\cos k'\varphi + A_{k,\,0}^{k',\,0}\cos k\lambda\cos k'\varphi + A_{0,\,k}^{0,\,k'}\sin k\lambda\sin k'\varphi + \ldots + (k + k' \leq m).$$

*Si l'on s'impose d'exprimer la grandeur $y$ par une forme telle que* (3), la connaissance de la valeur de $y$ en un nombre de points N qu'on fait, au plus proche, égal à une quantité $[1 + 2m(m+1)]$ permet de résoudre, par calcul automatique, le système linéaire procurant les coefficients A. Le polynome ainsi déterminé rend possible le calcul de $y$ en d'autres points de la surface. On voit que, la moyenne de $y$ sur un parallèle $\varphi_0$ étant égale à $[A_0 + A_{0,\,0}^{1,\,0}\cos\varphi_0 + A_{0,\,0}^{0,\,1}\sin\varphi_0]$, la moyenne de $y$ sur la surface est $A_0$.

Les valeurs d'appui de $y$ fixent un ordre de grandeur des limites entre lesquelles on considérera comme acceptables les résultats du calcul. M et M′ étant le maximum et minimum révélés par la collection des données, soit pour toute la surface, soit pour une zone ou une fraction de zone, ces limites peuvent être $\{M + [(M - M')/2]\}$ et $\{M' - [(M - M')/2]\}$, ou d'autres, imposées par la nature de $y$, respectivement dans les divers domaines. Le calcul se faisant par intervalles réguliers de $\lambda$ et $\varphi$, on peut prévoir un mode d'ajustement ne conservant que les résultats compris entre les limites adoptées et procédant par compensations autour des plages mini-

males ou maximales, ce qui revient à consentir, en bordure de ces aires, à des discontinuités au reste peu gênantes dans les applications des tracés. Soit, par exemple, sur un parallèle $\varphi$, deux secteurs minimaux consécutifs de $y$, correspondant à des intervalles de longitude dont les milieux sont $\lambda_1$ et $\lambda_2$ ($\lambda_1 > \lambda_2$), secteurs où les valeurs de $y$ sont inférieures au minimum accepté et qu'on décide d'effacer, ce qui laisse subsister un arc de $y$ borné par les longitudes $\lambda'_1$ et $\lambda'_2$ ($\lambda_1 > \lambda'_1 > \lambda'_2 > \lambda_2$). Cet arc délimite jusqu'au minimum retenu, entre $\lambda'_1$ et $\lambda'_2$, une aire S qu'il faudra diminuer de la somme $s$ des aires supprimées entre $\lambda_1$ et $\lambda'_1$ et entre $\lambda'_2$ et $\lambda_2$. Cela sera réalisé en appliquant à toute valeur $y_i$ de l'arc un incrément égal à $-y_i(s/S)$.

Les essais évoqués plus haut ont porté sur la topographie d'une surface de 200 mbars pour un fuseau continental large d'environ 40°. Les données d'appui, dispersées irrégulièrement sur la surface, et de l'ordre de 11 à 12 000 m géopotentiels, avaient été tirées d'une carte déjà tracée et étaient au nombre, soit de 61, soit de 85, le polynome utilisé de la forme (3) étant ainsi poussé jusqu'à l'ordre 5, ou l'ordre 6. Le calcul donne des coefficients A de valeur absolue extrêmement élevée, ce qui n'empêche pas le calcul de $y$ d'aboutir à des résultats de l'ordre de grandeur des données. Toutefois, ceux-ci sont obtenus avec une précision insuffisante, à cause du nombre réduit des chiffres significatifs utilisables des A. Ces essais prouvent qu'un calcul automatique de précision augmentée doit procurer des valeurs de $y$ avec la précision souhaitable. On peut, en outre, présumer qu'un calcul agissant sur un domaine d'ampleur accrue en longitude ou, mieux, sur un domaine de l'ordre de l'hémisphère, donnerait lieu à des coefficients A moins élevés en valeur absolue, même avec des données irrégulièrement espacées.

L'*interpolation sur une ligne*, et non plus sur une surface, la ligne étant liée au globe, peut se concevoir à partir d'un principe analogue. La grandeur $y$, connue à un instant donné par une distribution sur un arc ANB, est une fonction continue des distances sur l'arc, comptées à partir d'une origine et dans un certain sens. Elle est, d'autre part, une fonction périodique de ces distances sur l'arc ANB complété par un autre arc quelconque, lié au globe, BN'A, la période étant le périmètre ANBN'A. A la limite, on peut confondre BN'A avec l'arc donné, ANB, parcouru en sens inverse, ce qui fait admettre $y$ comme une fonction de distances, converties en angles, sur ANBNA identifié à $2\pi$. Une telle solution s'étend aux problèmes d'interpolation relatifs à des domaines superficiels réduits, qu'on rapporte à des axes sur lesquels les distances sont converties en angles pour des intervalles de $2\pi$ identifiés aux doubles de deux dimensions convenables du domaine.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Ces essais ont été fondés sur un projet de calcul donné au Laboratoire le 4 mai 1961.

(2) Les conditions imposées à $y$ sont plus étroites que les conditions dites de Dirichlet.

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches sur l'action de l'acide gibbérellique sur les tissus de Topinambour cultivés* in vitro. Note (*) de Mme **Geneviève Spanjersberg** et M. **Roger Gautheret**.

L'acide gibbérellique employé seul n'exerce aucune action sur les cultures de tissus de Topinambour. Associé à de l'acide naphtalène acétique il exalte l'action que celui-ci exerce sur la prolifération des cellules, sur la néoformation des racines et sur la transformation hyperhydrique. L'activité de l'acide gibbérellique est enfin influencée par la lumière. Celle-ci diminue ses propriétés rhizogènes. Elle exalte en revanche son action sur la transformation hyperhydrique et ne modifie pas ses propriétés callogènes.

Les essais d'application de l'acide gibbérellique sur les tissus végétaux cultivés *in vitro* ont fourni des données contradictoires. Certains auteurs : Murashige et Skoog (9), Fox (2), Straus et Epp (13) ont obtenu des stimulations du développement des cultures sous l'influence de cette substance; tandis que d'autres : Nickell et Tulecke (11), Henderson (7), J. P. Nitsch et C. Nitsch (12), Bergmann (1), et Nétien (10) ont enregistré une action inhibitrice. Des résultats nuancés ont été recueillis par Humphries et Wheeler (8) en faisant agir de l'acide gibbérellique sur des fragments de feuilles de Haricots. A l'obscurité il stimulait à la fois la croissance et la multiplication des cellules, tandis qu'à la lumière le processus de multiplication était insensible à l'acide de l'acide gibbérellique et seul le processus de croissance était influencé par celui-ci.

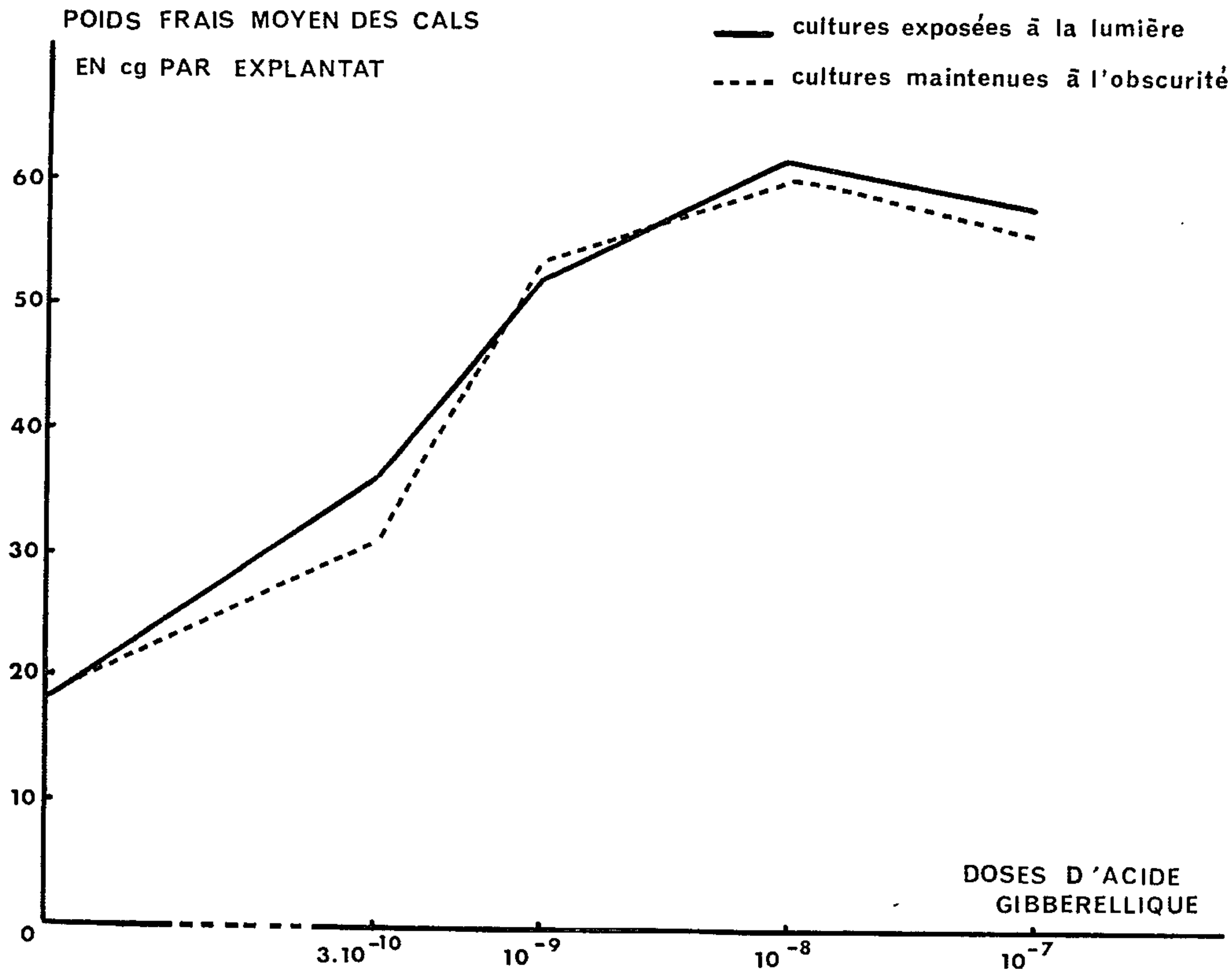
Il nous a paru intéressant d'entreprendre des essais de ce type sur des tissus de Topinambour. L'un de nous [Gautheret (5)] avait déjà montré que l'acide gibbérellique associé à une auxine stimule la transformation hyperhydrique des cellules du xylème et confirmé l'action mise en évidence par Nétien (10) sur la différenciation des formations cribrovasculaires. Mais ces résultats ne concernaient qu'une partie des activités morphogènes possibles de l'acide gibbérellique de telle sorte qu'il paraissait opportun de reprendre des essais.

Ces essais consistèrent à cultiver des fragments de rhizomes de la variété Violet de Rennes dans un milieu gélosé (1 %) additionné des sels de la solution d'Heller, de glucose, (4 %), d'acide naphtalène acétique ($10^{-9}$ à $10^{-5}$) et d'acide gibbérellique (14) ($10^{-12}$ à $10^{-5}$). Le nombre des cultures de chaque lot était de 24 ou 48 selon le cas. Elles furent placées dans des pièces à 26° et maintenues à l'obscurité ou exposées à une lumière continue d'environ 600 lx (Mazda Fluor T. F. 40 watts Blanc super).

L'examen des cultures nous a permis de mettre en évidence trois types de phénomènes : callogenèse, transformation hyperhydrique, néoformation de racines. Nous allons examiner successivement ces trois types de réactions.

A. *Phénomènes de callogenèse.* — On sait depuis longtemps [Gautheret (3)] que des fragments de xylème de Topinambour prolifèrent sous l'action

d'auxine pour donner des cals parenchymateux au sein desquels s'organisent des formations cribrovasculaires. Pour de fortes doses d'auxine, par exemple à partir de $10^{-6}$ d'acide naphtalène acétique, la périphérie des cals subit une transformation hyperhydrique caractérisée par le fait que les cellules s'accroissent en tous sens et se dissocient pour donner un tissu mou. Dans nos expériences la callogenèse a été évaluée en pesant les cals néoformés, déduction faite des tissus hyperhydriques.




Action callogène de l'acide gibbérellique
(le milieu contenait $10^{-8}$ d'acide naphtalène acétique).

Nous avons constaté que l'acide gibbérellique employé seul ne provoquait aucune prolifération des explantats, ce qui est conforme aux résultats de Nétien [10] et de Nitsch [12]. Mais, contrairement aux affirmations de ces chercheurs, nous avons remarqué que l'acide gibbérellique renforçait considérablement les propriétés callogènes de l'auxine qui, dans le cas présent, était de l'acide naphtalène acétique. Cette action a été enregistrée pour trois doses d'acide naphtalène acétique : $10^{-8}$, $3.10^{-8}$ et $6.10^{-8}$. Pour des doses plus élevées d'acide gibbérellique ayant provoqué une transformation hyperhydrique importante, nous avons renoncé à évaluer son action sur la multiplication des cellules. La figure qui résume les résultats fournis par l'acide gibbérellique associé à $10^{-8}$ d'acide naphtalène acétique montre que l'action callogène est déjà nette pour une dose

de $3.10^{-10}$ et qu'elle atteint un maximum aux environs de $10^{-8}$. On constate d'autre part que la lumière n'a pas exercé d'influence sur les phénomènes de callogenèse provoqués par l'acide gibbérellique.

Les cals obtenus en présence d'acide gibbérellique étaient compacts et très coriaces par suite de la présence de formations cribrovasculaires très abondantes. Bien que nous n'ayons pas utilisé une gamme très étendue de concentrations des substances actives, nous estimons que le seuil d'activité de l'acide gibbérellique doit être inférieur à $3.10^{-10}$ et que celui de l'acide naphtalène acétique doit être voisin de $3.10^{-9}$.

B. *Transformation hyperhydrique.* — L'évaluation de la transformation hyperhydrique a été faite en pesant le tissu mou, gorgé d'eau formé à la périphérie des explantats. L'examen du tableau I qui résume les résultats obtenus montre que l'auxine employée seule ne provoque de transformation hyperhydrique qu'à partir d'une dose de $10^{-6}$, tandis qu'elle peut en déterminer même à $10^{-8}$ si elle est associée à de l'acide gibbérellique.

On remarque également que l'action de l'acide gibbérellique débute pour des doses très faibles de l'ordre de $10^{-10}$ et peut-être même $10^{-11}$ ou $10^{-12}$. L'optimum est d'ailleurs assez bas aux alentours de $10^{-8}$ à $10^{-7}$. Ces résultats sont conformes aux données classiques et précisent ceux déjà publiés par l'un de nous [Gautheret ([5])]. Mais nos essais mettent en évidence une propriété nouvelle de la transformation hyperhydrique qui consiste dans le fait qu'elle est influencée par la lumière. Cette influence s'exprime d'une manière qualitative car certaines associations d'auxine et d'acide gibbérellique (tableau I) ne provoquent de transformation hyperhydrique qu'à condition que les cultures soient exposées à la lumière.

Elle s'exprime ainsi de façon quantitative car, dans tous les cas (sauf un), l'intensité de la transformation hyperhydrique est plus marquée à la lumière qu'à l'obscurité.

C. *Phénomènes de rhizogenèse.* — Les tissus de Topinambour de la variété Violet de Rennes possèdent on le sait [Gautheret ([1])] la propriété de produire des racines sous l'action d'auxine, particulièrement d'acide naphtalène acétique et cette production de racines est considérablement exaltée par la lumière.

Les essais réalisés avec des milieux contenant de l'acide gibbérellique nous ont permis de constater que cette substance influence considérablement la rhizogenèse. Les résultats de ces essais qui sont réunis dans le tableau II manquent d'homogénéité car, en raison de la multiplicité des conditions, nous avons dû réaliser six expériences distinctes correspondant à chacune des doses d'acide naphtalène acétique. L'action de l'acide gibbérellique n'en apparaît pas moins avec une grande netteté. On peut voir qu'à l'obscurité il renforce d'une manière considérable l'action rhizogène de l'acide naphtalène acétique puisqu'il peut, dans certains cas,

TABLEAU I.

*Transformation hyperhydrique du xylème de Topinambour obtenue sous l'action de l'acide gibbérellique associé à l'acide naphtalène acétique.*

Les valeurs contenues dans ce tableau indiquent en centigrammes le poids frais moyen de cellules hyperhydriques obtenues par explantat. Le signe — correspond à une condition n'ayant pas été considérée.

Dose d'acide naphtalène acétique.

| Doses d'acide gibbérellique. | $10^{-8}$. | | $3.10^{-8}$. | | $6.10^{-8}$. | | $10^{-7}$. | | $10^{-6}$. | | $10^{-5}$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 23 | 2 | 24 | 27 |
| $10^{-12}$ | — | — | — | — | — | — | 4 | 0 | — | — | 39 | 22 |
| $10^{-11}$ | — | — | — | — | — | — | 10 | 0 | — | — | 30 | 26 |
| $10^{-10}$ | — | — | — | — | — | — | 3 | 0 | 68 | 10 | 76 | 33 |
| $3.10^{-10}$ | 0 | 0 | 2 | 0 | 3 | 0 | — | — | — | — | — | — |
| $10^{-9}$ | 3 | 0 | 4 | 0 | 3 | 1 | 16 | 3 | — | — | 86 | 58 |
| $10^{-8}$ | 3 | 0 | 5 | 1 | 15 | 1 | 58 | 5 | 82 | 56 | 95 | 38 |
| $10^{-7}$ | 5 | 0 | 11 | 3 | 20 | 3 | 38 | 6 | 105 | 54 | 98 | 35 |
| $10^{-6}$ | — | — | — | — | — | — | 17 | 2 | — | — | 93 | 25 |
| $10^{-5}$ | — | — | — | — | — | — | 48 | 5 | — | — | 92 | 24 |

TABLEAU II.

*Action rhizogène de l'acide gibbérellique.*

Les valeurs contenues dans ce tableau correspondent aux nombres moyens de racines produites par explantat. Le signe — signifie que la condition correspondante n'a pas été considérée.

Doses d'acide naphtalène acétique.

| Dose d'acide gibbérellique. | $10^{-8}$. | | $3.10^{-8}$. | | $6.10^{-8}$. | | $10^{-7}$. | | $10^{-6}$. | | $10^{-5}$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. | Lumière. | Obscurité. |
| 0 | 0,2 | 0,1 | 1,7 | 0,3 | 1,9 | 0,1 | 3 | 0,3 | 2,8 | 0,4 | 1,5 | 0,4 |
| $10^{-12}$ | — | — | — | — | — | — | 2,2 | 0,1 | — | — | 1,9 | 0,7 |
| $10^{-11}$ | — | — | — | — | — | — | 2,5 | 0,3 | — | — | 1,7 | 1,0 |
| $10^{-10}$ | — | — | — | — | — | — | 2,1 | 0,4 | — | — | 1,9 | 0,7 |
| $3.10^{-10}$ | 0,6 | 0,4 | 1,6 | 1,2 | 2,1 | 0,8 | — | — | — | — | — | — |
| $10^{-9}$ | 0,5 | 0,4 | 2,1 | 2,0 | 1,5 | 2,1 | 1,6 | 2,6 | — | — | 2,9 | 1,5 |
| $10^{-8}$ | 0,3 | 1,2 | 0,9 | 3,5 | 1,5 | 2,4 | 1,7 | 2,9 | 1 | 1,7 | 4,1 | 1,3 |
| $10^{-7}$ | 0,4 | 1 | 0,9 | 2,6 | 1,9 | 3,5 | 1,2 | 4,4 | 1,4 | 2,2 | 4,2 | 2,6 |
| $10^{-6}$ | — | — | — | — | — | — | 0,8 | 2,8 | — | — | 2,4 | 1,3 |
| $10^{-5}$ | — | — | — | — | — | — | 0,9 | 3,6 | — | — | 2,1 | 0,5 |

multiplier par 35 le nombre d'ébauches néoformées; le seuil d'action semble être proche de $3.10^{-10}$ et la dose optimale de l'ordre de $10^{-8}$ à $10^{-7}$.

On constate d'autre part, qu'à l'obscurité l'acide gibbérellique peut produire plus de racines que la lumière agissant sur des tissus qui ne reçoivent pas cette substance. On constate encore qu'à la lumière l'acide gibbérellique ne stimule la rhizogenèse que pour les fortes doses d'auxine ($10^{-5}$) tandis que pour des doses moyennes d'auxine il manifeste des propriétés inhibitrices et devient presque indifférent si la dose d'auxine est faible.

On se trouve donc en présence de phénomènes très nuancés dont l'interprétation exigera de nouvelles expériences.

Mais dans l'ensemble, ces expériences ont fourni certains résultats d'une grande netteté. L'acide gibbérellique a renforcé l'action callogène, l'action rhizogène et l'action sur la transformation hyperhydrique qu'exerce l'acide naphtalène acétique. Il manifeste donc de remarquables propriétés stimulantes. Dans le cas de la callogenèse ces propriétés stimulantes sont indépendantes de la lumière; dans le cas de la transformation hyperhydrique elles sont exaltées par la lumière et inhibées au contraire dans le cas de la rhizogenèse. Les rapports entre lumière et acide gibbérellique ne peuvent donc être interprétés d'une manière uniforme.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) L. Bergmann, *Planta.*, 51, 1958, p. 70-73.
(2) J. E. Fox, *Physiol. Plant.*, 16, 1963, p. 793-803.
(3) R. J. Gautheret, *Rev. gén. Bot.*, 60, 1953, p. 129-173 et 193-238.
(4) R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2791.
(5) R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1381.
(6) R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1514.
(7) J. H. M. Henderson, *Nature*, 182, 1958, p. 880-881.
(8) E. C. Humphries et A. W. Wheeler, *J. Exper. Bot.*, 11, 1960, p. 81-85.
(9) T. Murashige et F. Skoog, *Physiol. Plant.*, 15, 1962, p. 473-497.
(10) G. Nétien, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1645.
(11) L. Nickell et W. Tulecke, *Bot. Gaz.*, 120, 1959, p. 245-250.
(12) J. P. Nitsch et C. Nitsch, *Ann. Physiol. vég.*, 4 (1), 1962, p. 85-97.
(13) J. Straus et R. R. Epp, *Science.*, 131, 1960, p. 1806-1807.

(14) L'acide gibbérellique utilisé dans ces expériences nous a été fourni par la Société Plant Protection.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, C. P. E. M.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'importance des composés thiols dans l'inflorescence d'*Arum italicum *Mill* (1). Note (*) de Mme **Geneviève Brunel-Capelle** et M. **Pierre Gadal**, transmise par M. Roger Gautheret.

L'inflorescence d'*Arum italicum* et, en particulier, la partie supérieure du spadice est riche en composés thiols. Le glutathion n'est présent qu'en faible quantité par rapport aux thiols protéines; la cystéine est absente. Des variations quantitatives s'observent au cours du développement de l'inflorescence.

Au cours d'une étude antérieure sur *Arum maculatum* L., l'un de nous (2), par la détermination de la valeur mésoxalique prise comme base d'estimation de l'ensemble « thiols solubles-thiols fixés », a montré que ces composés se localisaient principalement dans les feuilles et dans l'inflorescence.

En période de croissance active, les différents types de fleurs et le sommet du spadice d'*A. maculatum* sont caractérisés par des valeurs mésoxaliques élevées. L'intervention du glutathion dans les phénomènes de la division et de la croissance cellulaires ayant été maintes fois démontrée, il nous a paru intéressant de rechercher sa présence, celle de composés apparentés et de préciser, le cas échéant, l'importance relative des thiols protéines et du tripeptide. Ce travail a été effectué sur *A. italicum*, espèce également riche en composés thiols.

Les plantes sont récoltées aux stades suivants :

*Stade* 1. — Spathe entièrement enroulée, inflorescence mesurant 15 à 20 cm, anthèse non effectuée.

*Stade* 2. — Spathe largement dépliée, étamines en anthèse.

Dans les deux cas, les déterminations intéressent les fleurs femelles, les fleurs mâles, l'extrémité renflée du spadice ou partie supérieure (P. sup. spad.), l'axe du spadice où étaient insérées fleurs mâles et femelles auquel est jointe la partie de l'axe portant les fleurs stériles et les fleurs stériles elles-mêmes (P. inf. spad.).

*Stade* 3. — Spathe largement dépliée, inflorescence atteignant 18 à 20 cm, fleurs fécondées. Les séparations sont les mêmes que précédemment mais en plus, à titre de comparaison, les limbes, les pétioles et les rhizomes ont également été prélevés.

Les opérations analytiques portent sur le matériel végétal séché dans le vide sur chlorure de calcium, à la température ordinaire.

L'ensemble des composés thiols est déterminé par la mesure de leur activité décarboxylante vis-à-vis de l'acide mésoxalique (2).

Les thiols solubles sont extraits par l'éthanol à 65°, puis identifiés par chromatographie sur papier en suivant la technique préconisée par Hanes, Hird et Isherwood (3); pour la révélation on procède selon Benesch et

coll. [4]. Leur dosage, par ampérométrie au nitrate d'argent, en milieu ammoniacal selon la méthode de Kolthoff et Stricks [5], s'effectue sur une liqueur d'extraction obtenue à 0°, en milieu acide, en présence d'EDTA, après défécation par l'acide sulfosalicylique [6].

L'analyse chromatographique a permis de mettre en évidence du glutathion dans les fleurs mâles, les fleurs femelles avant et après fécondation, les diverses régions du spadice, les limbes et les pétioles. En aucun cas il n'a été possible de déceler la présence de cystéine.

La comparaison des valeurs mésoxaliques ($X_1$) aux résultats des dosages par ampérométrie, traduits en micromoles par gramme de substance sèche, ne permet pas de connaître immédiatement la part prise par le glutathion dans le processus de décarboxylation. Il faut, au préalable, déterminer en se rapportant à une courbe de référence, l'activité, exprimée en valeur mésoxalique ($X_2$), du glutathion contenu dans les extraits. Compte tenu de cette conversion, les résultats des analyses portant sur les récoltes aux stades 1 et 2 sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

| Stades. | Matériel végétal. | Thiols protéines + thiols solubles ($X_1$). | Glutathion | | $\frac{X_2}{X_1} \times 100$. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | μM/g. | ($X_2$). | |
| 1. | P. sup. spad. | 11,8 | 6,5 | 0,45 | 3,8 |
| | P. inf. spad. | 13,0 | 6,2 | 0,43 | 3,3 |
| | Fl. mâles | 19,0 | 9,9 | 0,69 | 3,6 |
| | Fl. femelles | 14,5 | 4,5 | 0,31 | 2,1 |
| 2. | P. sup. spad. | 28,3 | 16,2 | 1,13 | 4,0 |
| | P. inf. spad. | 23,0 | 14,3 | 1,0 | 4,3 |
| | Fl. mâles | 31,1 | 17,0 | 1,19 | 3,8 |
| | Fl. femelles | 16,4 | 11,0 | 0,77 | 4,7 |

Il n'y a pas de rapport direct entre les valeurs mésoxaliques et les teneurs en glutathion; cependant, les organes dont la valeur mésoxalique est la plus élevée (fleurs mâles) renferment également la plus forte proportion de glutathion.

*Le glutathion n'intervient que pour une très faible part* (2 à 5 %) *dans la décarboxylation de l'acide mésoxalique* comme le montrent les variations du rapport $X_2/X_1$. *Les thiols protéines sont donc, avant tout, responsables des faits constatés.*

Au moment de la fécondation (stade 2) les fleurs et, en particulier, les fleurs mâles, présentent une valeur mésoxalique accrue; il s'agit là d'une caractéristique déjà signalée par Goas [7] à propos des Liliacées. Il en est de même des régions considérées du spadice et principalement de la partie supérieure. En outre, au moment de l'anthèse, les fleurs femelles paraissent s'enrichir en glutathion alors que la valeur mésoxalique varie dans des limites assez réduites.

A un stade ultérieur de la végétation, lorsque la fécondation a eu lieu (stade 3), les investigations étendues aux limbes, aux pétioles et aux rhizomes conduisent aux données rassemblées dans le tableau II; ces données sont complétées par les résultats du dosage du soufre total (exprimés en pour-cent de la matière sèche) à l'état de sulfate de baryum après minéralisation par voie humide [(8), (9)].

TABLEAU II (Stade 3).

| Matériel végétal. | Soufre total. | Thiols protéines + thiols solubles ($X_1$). | Glutation µM/g. | Glutation ($X_2$). | $\frac{X_2}{X_1} \times 100$. |
|---|---|---|---|---|---|
| P. sup. spad. | 0,53 | 34,4 | 12,4 | 0,87 | 2,5 |
| P. inf. spad. | 0,62 | 21,0 | 10,8 | 0,76 | 3,6 |
| Fl. mâles. | 0,52 | 23,5 | 8,4 | 0,58 | 2,4 |
| Fl. fécondées. | 0,27 | 18,2 | 9,2 | 0,64 | 3,5 |
| Limbes. | 0,35 | 15,0 | 7,2 | 0,50 | 3,3 |
| Pétioles. | 0,05 | 2,0 | 1,4 | 0,1 | 5,0 |
| Rhizomes. | 0,08 | 0,4 | 0 | 0 | – |

Si les teneurs en soufre total ne reflètent pas fidèlement les valeurs mésoxaliques, on constate, cependant, que les rhizomes et les pétioles pauvres en soufre sont, à ce stade, pratiquement dépourvus de composés thiols alors que la partie supérieure du spadice possède parallèlement une valeur mésoxalique et une teneur en soufre élevées.

La valeur mésoxalique des fleurs mâles par rapport à celle des fleurs femelles après fécondation a considérablement diminué; ceci peut être la conséquence de la dispersion du pollen (7).

Enfin, *la partie supérieure du spadice paraît exceptionnellement riche en composés thiols.* On peut rapprocher cette constatation de celle faite par de nombreux auteurs au sujet de l'activité métabolique de cet organe. Le spadice des Aracées est, en effet, connu pour être le siège d'une respiration intense qui s'accompagne d'une élévation importante de température (10).

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme A. M. DELGA.

(2) G. BRUNEL-CAPELLE, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1955.

(3) C. S. HANES, J. R. HIRD et F. A. ISHERWOOD, *Nature*, 166, 1950, p. 288.

(4) R. BENESCH, R. E. BENESCH, M. GUTCHO et L. LAUFER, *Science*, 123, 1956, p. 981.

(5) I. M. KOLTHOFF et W. STRICKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1952.

(6) R. BENESCH, R. E. BENESCH, *Arch. Biochem.*, 28, 1950, p. 43.

(7) M. GOAS, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Toulouse, 1959.

(8) P. O. BETHGE, *Anal. Chim. Acta*, 10, 1954, p. 317.

(9) P. GADAL, *Thèse Doct. 3e cycle*, Toulouse, 1963.

(10) *Voir* B. J. D. MEEUSE in *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 12, n° 1, 1960, p. 232.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme de l'acide glyoxylique* 1-$2^{14}$C *chez* Agaricus hortensis. Note (*) de M. **Jean-Claude Latché**, transmise par M. Roger Gautheret.

Le carbone marqué de l'acide glyoxylique injecté dans de jeunes carpophores d'*Agaricus hortensis* se retrouve, après des temps variables, dans les acides aminés et les acides organiques. Les composés les plus marqués sont le glycocolle, la sérine et les acides oxalique et malique.

De nombreux auteurs ont montré l'importance du rôle de métabolite intermédiaire que pouvait jouer l'acide glyoxylique. J'ai précisé, dans des publications antérieures, que sa transformation par les champignons Basidiomycètes est un phénomène qui se révèle très général ([1]) et mis en évidence chez *Agaricus hortensis* ([2]), *Lepiota procera* (Fr. ex Scop.) Quél., *Trachypus carpini* (Schulz.) et *Trachypus aurantiacus* (Bull.) Roques, sa participation à un processus de transamination conduisant à la formation de glycocolle. Tous ces travaux ayant été effectués à partir de préparations enzymatiques, il m'a paru intéressant d'étudier les transformations de l'acide glyoxylique *in vivo*. Dans ce but, j'ai retenu comme matériel végétal de jeunes carpophores d'Agarics du commerce, à voile partiel fortement adhérent et à lamelles rosées, d'un poids frais moyen de 10 g. A chaque carpophore, on injecte, à l'aide d'une seringue micrométrique, 0,5 ml d'une solution renfermant par millilitre, 20 μmoles de glyoxylate de sodium et 0,9 μmole d'acide glyoxylique 1-$2^{14}$C conférant au mélange une radioactivité de 5 μCi/ml. Les champignons, dont le stipe est engagé dans un tube court contenant du coton humidifié à l'eau distillée, sont alors placés dans une enceinte conditionnée (température : 22°C; hygrométrie : 50-60 % de saturation; éclairement : 6 000 lx) pendant des temps variables : 2 h (stade I), 4 h (stade II), 8 h (stade III). En fin d'expérience, après fixation du matériel dans l'azote liquide pendant 15 mn et broyage, on procède à une double extraction, en premier lieu à l'alcool à 60°, ensuite à l'eau additionnée de « Dowex 50 » sous forme $H^+$, selon la méthode de L. Roux et C. Lesaint ([3]). Les deux liquides d'extraction sont réunis et, après élimination de l'alcool, les acides aminés libres sont séparés de l'extrait global par passage sur une colonne de résine cationique « Dowex 50 » (50-100 mesh. forme $H^+$), et élution par l'ammoniaque N. Ils sont chromatographiés sur papier « Whatman n° 40, » à l'aide de deux systèmes de solvants : *n*-butanol-acide acétique-eau (40-10-50) et phénol-eau (50-50). Les acides aminés des protéines obtenus par hydrolyse acide du culot HCl 6 N, 100°C, 24 h), sont chromatographiés dans les mêmes conditions. Les acides organiques, retenus sur une résine anionique « Dowex 2 » (200-400 « mesh », forme carbonate), et élués au carbonate d'ammonium N, sont séparés par chromatographie sur papier « Whatman n° 1 », les solvants utilisés étant

les mélanges éthanol-ammoniaque-eau (80-5-15) et *n*-propanol-benzoate de méthyle-acide formique (70-30-20) ([4]). L'effluent de la colonne anionique est analysé par chromatographie ascendante sur papier « Whatman n° 4 », le mélange isopropanol-eau (160-40) et le phénol saturé d'eau étant employés comme solvants.

Les autoradiogrammes sont réalisés sur film « Kodirex », le temps de contact entre film et chromatogramme étant fixé à cinq semaines. La radioactivité des taches repérées par autoradiographie et découpées dans le chromatogramme, est évaluée à l'aide d'un détecteur à scintillations en milieu semi-liquide pour rayonnement β de basse énergie (dispositif Roucayrol, Oberhausen, Schüssler).

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

| Composés marqués. | Stade I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| I. *Acides aminés libres :* | | | |
| Glycocolle | 3 878 | 2 951 | 902 |
| Sérine | 1 762 | 2 882 | 2 150 |
| Alanine | (+) | (+) | 209 |
| Acide aspartique | (+) | (+) | (++) |
| » glutamique | (+) | (++) | 276 |
| Cystine-cystathionine | (+) | (+) | 259 |
| Acide cystéique ? | 436 | 354 | 203 |
| II. *Amides et amines libres :* | | | |
| Urée | 571 | 370 | 296 |
| Éthanolamine | 0 | 0 | 203 |
| III. *Acides aminés des protéines :* | | | |
| Glycocolle | 0 | (+) | 350 |
| Sérine | 0 | (+) | 365 |
| IV. *Acides organiques :* | | | |
| Acide oxalique | 2 220 | 1 837 | 547 |
| » citrique | 195 | 184 | 135 |
| » malique | 447 | 489 | 789 |
| » succinique | 0 | 0 | (+) |
| » fumarique | 0 | 0 | (++) |
| » tartrique | 514 | 490 | 200 |
| » allantoïque | (+) | (+) | (+) |
| Composé inconnu X | 590 | 420 | (++) |

Les valeurs correspondent au nombre de coups obtenus en 2 mn à partir de la tache considérée et représentent la moyenne de cinq comptages.

(+) taches dont la radioactivité a été révélée par autoradiographie mais qui est trop faible pour être comptée.

Les données du tableau précédent, dans la mesure où elles possèdent une valeur comparative dans le cadre d'une même expérimentation, permettent de formuler les remarques ci-après :

— En ce qui concerne les acides aminés, on obtient la confirmation de l'existence d'une transamination active de l'acide glyoxylique conduisant

à la formation de glycocolle (2). Le passage glycocolle-sérine s'effectue de façon assez nette comme le montre l'évolution du marquage de ces composés en fonction du temps. La sérine conduirait ensuite vraisemblablement aux acides aminés soufrés et à l'éthanolamine, ainsi que cela a été montré chez d'autres organismes [(5), (6)]. Je signalerai, en outre, que des résultats similaires concernant l'incorporation du $^{14}C$ du glycocolle dans la sérine, l'alanine, les acides aspartique et glutamique et l'urée ont été obtenus par H. Reinbothe et B. Tschiersch (7).

— L'introduction dans les protéines de glycocolle et de sérine marqués apparaît nettement après 8 h de métabolisme.

— Le carbone $^{14}C$ de l'acide glyoxylique se retrouve en outre dans le squelette de plusieurs acides organiques. Les plus marqués sont les acides oxalique, tartrique et malique. Ce dernier fait peut s'expliquer par la présence de malate-synthétase chez *Agaricus hortensis*. Des essais d'identification du composé inconnu X qui, dans la fixation sur résine, se comporte comme un acide organique, n'ont abouti à aucun résultat positif. Ce corps possède une très faible acidité et n'est pas décelable par pulvérisation sur les chromatogrammes d'un indicateur de pH (bleu de bromophénol). Il ne réagit pas non plus à l'orthophénylènediamine, spécifique des acides cétoniques. Enfin, l'emploi de révélateurs particuliers (8) n'a apporté aucun renseignement.

— Aucune radioactivité n'est mise en évidence dans les oses et holosides simples et, plus généralement, dans la fraction des corps chimiquement neutres.

L'étude plus particulière des différents processus que l'utilisation du glyoxylate 1-2$^{14}C$ suggère chez le champignon de couche, fera l'objet de travaux ultérieurs.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) J.-C. Latché, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 917.
(2) J.-C. Latché, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2813.
(3) L. Roux et C. Lesaint, *Ann. Physiol. vég.*, 1, 1959, p. 83-91.
(4) J. Bové, Communication personnelle.
(5) P. Boulanger, *Annales de la Nutrition et de l'Alimentation*, 8, n° 6, 1954, p. 647-698.
(6) S. Weinhouse, in *A symposium on amino acid Metabolism*, W. D. Mc Elroy et B. Glass, éd., 1955, p. 637-657.
(7) H. Reinbothe et B. Tschiersch, *Flora*, 152, 1962, p. 423-446.
(8) F. G. P. Ferraz et M. E. A. Relvas, *J. Chromatog.*, 6, 1961, p. 505-513.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences*
118, *route de Narbonne, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence du charbon activé sur la nodulation d'*Alnus glutinosa *Gærtn. en culture* in vitro. Note (*) de M. **Guy Pizelle**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le nombre de modules formés sur les racines de plantules d'Aune glutineux cultivées *in vitro* est augmenté par un apport de charbon activé dans le milieu de culture liquide. Les conditions expérimentales et les observations décrites permettent d'attribuer l'action du charbon à son pouvoir adsorbant. La nodulation chez l'Aune glutineux apparaît ainsi être sous la dépendance de facteurs issus des racines de l'hôte.

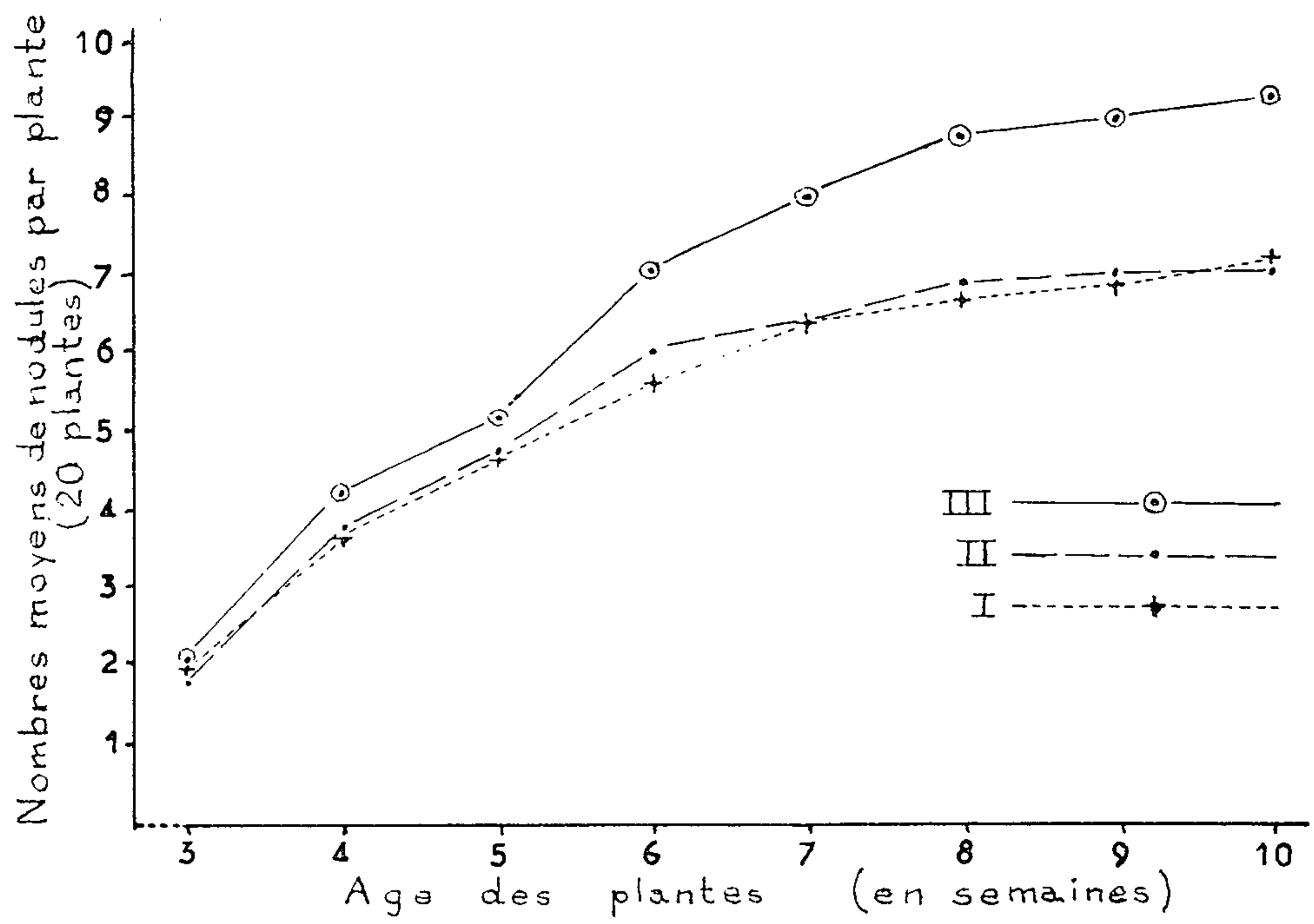
Les conditions de la nodulation racinaire chez l'Aune glutineux ont fait l'objet de plusieurs travaux, notamment de la part de Bond et coll. [(1), (2), (3)] et de Quispel [(4), (5)]. Dans le but de savoir si cette nodulation dépend de facteurs susceptibles d'apparaître dans le milieu où se développent les racines de l'hôte, nous avons ici utilisé le charbon activé.

*Matériel et méthodes.* — Les semences d'Aune glutineux étaient désinfectées après passage rapide dans l'alcool à 70°, par une solution d'hypochlorite de calcium (filtrat d'une suspension aqueuse d'hypochlorite à 4 % après 10 mn d'agitation) pendant 1 h, puis rincées à l'eau stérile. Elles étaient ensuite mises à germer sur milieu nutritif gélosé à 10 °/₀₀ à 24°C dans une étuve vitrée. Après 5 jours, les semences bien germées et dépourvues d'infection étaient déposées aseptiquement dans autant de tubes de culture (25×250 mm) stérilisés et bouchés au coton. Les jeunes germinations étaient maintenues à 10 cm du fond du tube par une mèche de papier filtre.

Le milieu de culture liquide, dépourvu d'azote combiné, renfermait en milliéquivalents par litre : $K^+$, 3; $Ca^{++}$, 5; $Mg^{++}$, 1; $H_2^-PO_4$ 0,5; $SO_4^{--}$, 4; $Cl^-$, 5. On y ajoutait le fer à raison de 10 mg/l sous forme de sel EDTA et les microéléments suivants exprimés en milligrammes par litre : B, 0,500; Mn, 0,500; Zn, 0,050; Mo, 0,0270; Cu, 0,020; Co, 0,006. KOH était utilisé pour obtenir, après stérilisation à l'autoclave, un pH de 6.

L'inoculum était fourni par des nodules d'Aune glutineux récoltés le jour même dans une aunaie proche de Nancy. Après lavages répétés à l'eau, puis dans une solution de saponine et désinfection préliminaire à l'alcool à 70°, chaque nodule était débarrassé de son enveloppe liégeuse. Les nodules ainsi préparés étaient agités 15 mn dans l'eau de brome à 0,1 % (v/v), puis rincés à l'eau stérile. L'inoculum était obtenu par suspension dans 100 ml d'eau stérile d'un broyat de 2 g de matière fraîche de nodules ainsi traités.

Le charbon activé était apporté sous forme de papier filtre imprégné de charbon végétal actif (Schleicher et Schüll n° 508). Cette présentation nous a paru préférable car l'adsorbant est présent à tous les niveaux du milieu de culture alors que le charbon en poudre se dépose rapidement au fond des tubes. Ce papier au charbon était purifié successivement par l'alcool, l'acétone, NaOH N, HCl 10 % (v/v), rincé à l'eau jusqu'à élimination complète du HCl et séché. Il était ensuite découpé en rectangles de $7,5 \times 2$ cm contenant ainsi environ 100 mg de charbon. Dans les différents traitements qui vont être décrits, le charbon était introduit, le cas échéant, à raison d'un rectangle par tube.




*Protocole expérimental.* — Trois traitements étaient appliqués dès le transfert des jeunes germinations dans les tubes de culture. Le volume de milieu minéral sans azote, soit 30 ml, destiné à chaque plante et stérilisé en tube, était additionné de 1 ml d'inoculum 5 jours avant d'être introduit dans les tubes de culture. Durant ce délai, le milieu inoculé pouvait être traité ou non par le charbon.

Traitement I : Milieu minéral inoculé non traité par le charbon; absence de charbon dans le tube de culture.

Traitement II : Milieu minéral inoculé traité par le charbon; absence de charbon dans le tube de culture.

Traitement III : Milieu minéral inoculé non traité par le charbon; présence de charbon dans le tube de culture.

Les manipulations successives étaient menées aseptiquement de façon à ce que les microorganismes apportés par 1 ml d'inoculum soient les seuls présents dans le milieu de culture de chaque plante. Vingt plantes étaient affectées à chaque traitement. La culture était poursuivie pendant dix semaines, de décembre à février, en lumière artificielle (tubes A. C. E. C. Phytor I; 15 h par jour) sans renouvellement du milieu minéral.

*Observations et résultats.* — Les premiers indices de nodulation étaient déjà visibles sur la plupart des plantules 15 jours après le transfert des jeunes germinations dans les tubes de culture.

A partir de la troisième semaine après la mise en germination, les nodules formés sur chaque système racinaire ont été dénombrés régulièrement tous les 7 jours. La figure représente, pour les trois traitements, la moyenne du nombre de nodules par plante en fonction du temps.

Dans une expérience préliminaire, la comparaison entre les traitements I et III avait déjà montré une influence favorable du charbon actif sur la nodulation. Afin de savoir si cette influence n'était pas due à l'adsorption, par le charbon, de substances inhibitrices présentes dans l'inoculum, nous avons introduit ici le traitement II dans lequel le milieu minéral est traité au préalable par le charbon.

L'observation de la figure et la comparaison des moyennes (test $t$ de Student) montrent que, durant l'expérience, il n'y a pas de différence significative entre les traitements I et II, le charbon n'intervient donc pas en modifiant la composition de l'inoculum.

Par contre, le nombre moyen de nodules formés dans le traitement III est toujours supérieur à celui des traitements I et II, la différence s'accentue après la cinquième semaine pour devenir significative (au niveau $P = 95\%$), à partir de la huitième semaine, entre les traitements I et III, et II et III.

Dans les conditions expérimentales décrites, il apparaît donc que la présence de charbon activé favorise la nodulation, en tant que nombres de nodules formés, chez l'Aune glutineux. Or, dans les trois traitements le milieu minéral a été au préalable porté à l'ébullition en présence de charbon activé afin d'éliminer l'influence d'un apport éventuel de substances favorables par ce dernier; une mesure du pH en fin d'expérience montre une différence toujours inférieure à 0,4 entre les milieux de culture des trois traitements; enfin, un contrôle microbiologique des milieux de culture en cours et en fin d'expérience montrait une microflore uniquement bactérienne et sensiblement comparable dans les trois traitements.

On peut donc supposer que chez l'Aune glutineux le milieu où se développent les racines s'enrichit en substances, influençant la nodulation; le charbon activé, par son pouvoir adsorbant, favoriserait la nodulation en modifiant la concentration de ces substances. Il est probable qu'on ne mesure ici que la résultante de l'action d'un ou de plusieurs facteurs qui

peuvent provenir aussi bien des premiers nodules formés que des racines elles-mêmes. Nous rapprocherons ces premiers résultats de ceux obtenus par Nutman, Gibson et Nutman [(6), (7), (8)] et par Turner (9), montrant l'intervention des excrétions racinaires dans la nodulation chez les Légumineuses.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) T. P. FERGUSON et G. BOND, *Ann. Bot.*, nouv. série, 17, n° 65, 1953, p. 175-188.

(2) G. BOND, W. W. FLETCHER et T. P. FERGUSON, *Plant and Soil*, 5, n° 4, 1954, p. 309-323.

(3) J. T. MAC CONNEL et G. BOND, *Plant and Soil*, 8, n° 4, 1957, p. 378-388.

(4) A. QUISPEL, *Acta Bot. Neerl.*, 3, n° 4, 1954, p. 512-532.

(5) A. QUISPEL, *Acta Bot. Neerl.*, 7, n° 2, 1958, p. 191-204.

(6) P. S. NUTMAN, *Ann. of Bot.*, nouv. série, 17, n° 65, 1953, p. 95-126.

(7) P. S. NUTMAN, *Ann. of Bot.*, nouv. série, 21, n° 83, 1957, p. 321-337.

(8) A. H. GIBSON et P. S. NUTMAN, *Ann. of Bot.*, nouv. série, 24, n° 96, 1960, p. 420-433.

(9) E. R. TURNER, *Ann. of Bot.*, nouv. série, 19, n° 73, 1955, p. 149-170.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences de Nancy.*)

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *La détermination de la limite naturelle de la forêt par des critères pédologiques et géomorphologiques dans les hautes Vosges et dans le Massif Central.* Note (*) de M. **Roland Carbiener**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude des profils des sols et la recherche de certains microreliefs de cryoturbation à signification climatique précise, constituent de précieux critères de délimitation entre les domaines forestiers et extraforestiers naturels et permettent de reconstituer les anciennes limites de la forêt. Elle montre que le recul des forêts subalpines sous l'influence humaine a été souvent exagéré, en particulier dans les hautes Vosges.

La limite supérieure de la forêt en montagne et dans les hautes latitudes est une des frontières phytogéographiques les plus marquantes. Son étude a donné lieu à de très nombreux travaux qui montrent que cette limite est hétérogène. Elle varie en fonction des espèces et écotypes, des tonalités climatiques, des modifications introduites par la topographie, des sols, de l'intensité des froids hivernaux. Mais le facteur écologique déterminant est constitué par la somme des températures utiles, pour les plantes ligneuses, de la saison de végétation.

Dans la littérature actuelle traitant de ce sujet, on relève encore de nombreuses erreurs. Celles-ci sont dues, comme le pensent Jenik et Lokvenc ([1]), à propos des monts des Géants, à l'adoption peu motivée des idées d'auteurs déjà anciens mais faisant toujours autorité et à des extrapolations abusives ne tenant pas compte des particularités climatiques propres à chaque massif montagneux. Pour bien des régions, l'abaissement des limites supérieures de la forêt par l'Homme a été exagéré. De nombreux essais de « reboisement » tentés d'après ces faux critères, ont ainsi été, d'avance, voués à l'échec (mont Lozère par exemple). De même l'idée d'un relèvement généralisé des limites forestières lors de la période dite de « l'optimum climatique » post-glaciaire est une extrapolation abusive des résultats acquis dans les Alpes centrales et en Scandinavie. Nos preuves sont multiples et se basent sur des critères phytosociologiques, climatologiques, palynologiques, pédologiques et géomorphologiques. Nous exposons brièvement l'utilisation des deux derniers.

1. *Le critère pédologique*, d'application très générale, se base sur les faits suivants : la forêt subalpine naturelle des massifs océaniques et subocéaniques français et allemands est une hêtraie qui se distingue des hêtraies montagnardes par sa physionomie, sa composition floristique et ses sols. Le sol des hêtraies subalpines ([2]) est soit un *sol brun*, soit un *sol ocreux*, dans les deux cas à *Mull* très acide et riche en matière organique, soit, dans les stations les plus défavorisées, un *sol ocre-podzolique* à *Moder*. Les sols de la lande subalpine naturelle à *Vaccinium* (les trois espèces)

qui représente la végétation climatique de l'étage subalpin supérieur de ces régions est un « *Ranker cryptopodzolique à Moder* » ([3]) très proche des sols humiques silicatés des étages correspondants des Alpes. L'existence d'un Ranker, soit d'un sol à profil AC très fortement humifère sur plusieurs décimètres, correspond toujours, sur les *substrats bien drainés* (arènes granitiques, cinérites volcaniques), à une lande subalpine n'ayant jamais été boisée. En effet, la constitution d'un profil de Ranker climatique demande des millénaires comme l'ont montré les analyses polliniques de Lemée ([4]) en Auvergne et dans les Vosges. D'autre part, l'évolution des sols est toujours beaucoup plus lente que celle de la végétation. Or les pâturages et pelouses substitués par l'Homme à d'anciennes forêts subalpines n'ont que quelques siècles, au grand maximum un millénaire, d'âge. Aussi retrouve-t-on dans les profils, au-dessous d'une couche de *Moder* beaucoup plus mince que dans les landes primaires, les horizons des anciens sols forestiers, soit l'horizon ocre-rouille des sols bruns ocreux ou ocre-podzoliques, ou l'horizon « terreux » (B) des sols bruns. Aussi la cartographie de la limite altitudinale entre les sols présentant des horizons ocreux ou terreux, et les sols humiques silicatés — la transition est assez brutale et se fait sur environ 10 à 20 m en altitude — permet-elle de retracer la limite ancienne des forêts avant l'occupation humaine. Ainsi dans les hautes Vosges, dont la calvitie naturelle a été contestée jusqu'à nos jours, on constate que la limite de la forêt se situait avant l'intervention humaine entre 1270 et 1340 m selon les particularités topographiques et que, de plus, elle correspondait fort souvent, à peu de choses près, à la limite actuelle (une hêtraie de 2,5 à 3 m de haut). Une prospection des Cévennes (Aigoual, mont Lozère), de la Margeride, du Forez, des monts Dore, de la chaîne des Puys nous a montré que ce critère était d'application générale. La calvitie naturelle de l'Aigoual, du mont Lozère, du Forez, du Puy de Dôme apparaît très nettement. L'horizon ocreux des sols des pâturages lozériens disparaît vers 1550 m par exemple, alors que dans la Margeride, de moindre altitude, les mêmes horizons ocreux semblent se trouver jusqu'aux plus hautes régions.

La méthode pédologique doit être nuancée dans quelques cas. Ainsi, sur les fortes pentes exposées au Sud, il existe même à l'étage subalpin non forestier des groupements spécialisés naturels à *Festuca spadicea* ou *Calamagrostis arundinacea* aux sols peu humifères très proches des sols forestiers des mèmes pentes. Sur les substrats mal drainés (granites décapés, probablement par des névés würmiens), on observe une extension *extrazonale*, vers le bas, des Ranker qui restent épais de 40 cm au moins, mais sont hydromorphes et très acides. Il en est ainsi par exemple au Sud du col du Béal dans le Forez et au Nord du col de la Schlucht dans les Vosges où, sur des faibles pentes, on observe une dépression extraclimatique d'origine édaphique de la limite naturelle de la forêt, au profit d'une lande subalpine alors très riche en Callune.

Aux résultats acquis dans les Vosges et le Massif Central on pourrait opposer les données alpines et scandinaves. En effet, les Rhodoraies et Vacciniaies naturelles des Alpes centrales, les landes à *Betula nana*, *Empetrum* et *Vaccinium* des Fjell norvégiens se trouvent souvent sur des podzols et sols podzoliques, comme j'ai pu le vérifier personnellement. Or, dans les Alpes centrales aussi bien qu'en Norvège subcontinentale, l'analyse pollinique a prouvé que la période de « l'optimum » climatique néolithique a vu une extension altitudinale, de 200 à 400 m supérieure à l'actuelle, des forêts de conifères et de bouleaux. Là encore, ces podzols semblent donc être l'héritage d'anciennes forêts. Dans les montagnes océnaniques d'Europe occidentale, par contre, le xérothermique n'a pas été, pour plusieurs raisons qui seront exposées ailleurs, accompagné d'un relèvement notable des limites forestières. Ceci d'autant plus qu'il s'y ajoute le phénomène de « l'effet de crête » (R. C., 1963) fortement hostile à la forêt et dont les fondements climatologiques reposent sur une étude de Rempp ([5]) faite dans les hautes Vosges. C'est l'effet de crête qui a permis au Brocken (Allemagne du Nord-Ouest, 1100 m) et à l'Aigoual (1550 m) deux jalons marginaux des montagnes subocéaniques de l'Ouest européen, de garder leurs landes et pelouses culminales à travers tout le postglaciaire.

2. *Le critère géomorphologique.* — Il se base sur l'existence des formes amorphes de sols cryoturbés actuels caractéristiques de la limite inférieure, à tapis végétal encore continu, de la « zone périglaciaire ». Ce sont les buttes gazonnées ou « Thufur ». Il apparaît que sur *substrats bien drainés*, ces formes de sols se trouvent localisées uniquement au-delà de la limite naturelle de la forêt (ainsi dans les Vosges, au-dessus de 1270 m). Mais ici encore la présence de microreliefs identiques sur substrats mal drainés peut induire en erreur. Ainsi Bout ([6]) signale-t-il des thufur au mont Mézenc à 1250 m, soit bien en deçà de la limite forestière, mais sur dalle phonolitique imperméable. C'est le mérite de Troll ([7]) d'avoir distingué les formes zonales et extrazonales des différents types de sols cryoturbés. Seules les formes zonales peuvent être utilisées comme critère biogéographique.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) J. Jenik et T. Lokvenc, *Rozpravy Ceskoslov. Akad. Ved.*, 72, n° 1, 1962, 65 pages.

(2) R. Carbiener, *Les sols du Hohneck, leurs rapports avec le tapis végétal* (*Le Hohneck*, Ass. Philomat., Strasbourg, 1963, p. 103-154).

(3) R. Carbiener, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 977.

(4) G. Lemee, *Rev. Géogr. Alpine*, 38, 1950, p. 177-182 et *Le Hohneck, loc. cit.*, p. 185-192.

(5) G. Rempp, *Bull. Ass. Philomat. Als.*, 8, 1937, p. 319-334.

(6) P. Bout, *Études de géomorphologie dynamique en Islande*, Hermann, Paris, 1953, 220 pages.

(7) C. Troll, *Géol. Rundsch.*, 35, 1944, p. 545-694.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.*)

CYTOLOGIE. — *Sur l'accumulation intramitochondriale de glycogène dans la glande prothoracique du Ver à soie du Chêne* Antheræa pernyi (*Guér.*) *pendant les quatrième et cinquième stades larvaires.* Note (*) de M. **Jacques Beaulaton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude au microscope électronique des cellules sécrétrices, après fixation par différentes techniques, montre la concentration de glycogène particulaire au sein de certaines mitochondries, lors de la régression des aires de glycogène intracytoplasmiques, à la fin des intermues. L'accumulation de particules denses s'effectue dans l'espace mésomembranaire de l'enveloppe qui se dilate considérablement et constitue une sorte de pseudomatrice. L'hypothèse d'un transport de glycogène est discutée.

Déjà observé dans la glande prothoracique de *Bombyx mori* [1], le glycogène a été mis en évidence, au moyen des réactions histochimiques, dans les cellules sécrétrices des glandes prothoraciques du Ver à soie du chêne aux quatrième et cinquième stades larvaires. Il apparaît sous forme d'inclusions cytoplasmiques vivement colorées en rouge par les réactions de : APS, Bauer, tétraacétate de plomb-Schiff après une oxydation prolongée et APS-dimédon; ces inclusions de taille variable (0,5 à 15 $\mu$) disparaissent toujours sur les préparations soumises au préalable à la digestion par la ptyaline.

L'examen au microscope électronique des cellules sécrétrices fixées par des techniques différentes (permanganate de potassium, tétroxyde d'osmium, glutaraldéhyde) à des intervalles réguliers de 24 h, de la troisième jusqu'à la mue nymphale, révèle :

*a.* la structure classique du glycogène particulaire;

*b.* des transformations cycliques des amas de glycogène particulaire au cours des intermues;

*c.* des modifications ultrastructurales de certaines mitochondries (qui, seules, sont décrites dans cette Note) situées au niveau des plages de glycogène.

A la fin de la période d'intermue du quatrième stade (6e jour), et du cinquième stade (6-8 jours), les mitochondries avoisinant les amas de glycogène particulaire, en cours de régression, contractent avec eux des rapports étroits et acquièrent une structure particulière (*pl.* I, *fig.* 1, 2 et 3). Le feuillet interne de l'enveloppe mitochondriale subit une profonde invagination, entraînant une dilatation de l'espace mésomembranaire (*pl.* I, *fig.* 1) qui, au fur et à mesure de son accroissement, comprime la matrice et affecte vraisemblablement les crêtes. Cet espace pseudomatriciel se remplit de petits grains denses, de 200 à 300 Å de diamètre après fixation au permanganate (*pl.* I, *fig.* 1) et d'environ 350 Å à la suite de la double fixation glutaraldéhyde-tétroxyde d'osmium, qui se disposent

souvent en rosette. On sait en effet que le glycogène se présente sous forme de grains denses [(2), (3), (4)] de deux types : *a.* des particules β d'un diamètre de l'ordre de 200 à 300 Å; *b.* des particules complexes α de 1500 à 2 000 Å de diamètre formées par la coalescence des particules β. Ces grains denses, identiques aux particules de glycogène, tant par leur forme et leur répartition que par leur densité, sont séparés des plages de glycogène par le feuillet externe de l'enveloppe. Très souvent, la mitochondrie augmente de volume par adjonction de nouveaux granules et devient alors une énorme vacuole (2 μ), gonflée, dans laquelle les structures mitochondriales, étirées et comprimées, sont refoulées à la périphérie, où elles prennent une forme complexe en écaille (*pl.* I, *fig.* 1). A ce moment, les mitochondries, chargées de grains denses, subissent probablement des migrations qui les éloignent des amas de glycogène et les dispersent jusqu'au voisinage de la membrane plasmatique.

Les phénomènes de gonflement des espaces intermembranaires aboutissant à l'apparition d'une pseudomatrice, dans les conditions physiologiques normales, ont fait l'objet d'une remarquable analyse d'André (5) au cours de la spermatogenèse du Rat et de la Testacelle. Il décrit l'apparition, chez les spermatocytes de Testacelle, de fins filaments de nature inconnue, au sein de l'espace pseudomatriciel clair des grandes mitochondries.

Lors de la vitellogenèse de *Rana pipiens*, Ward (6) observe l'apparition de plaquettes vitellines hexagonales, à structure ordonnée, entre les crêtes de certaines mitochondries. Toutes ces transformations affectent seulement les espaces intermembranaires des crêtes et non l'enveloppe mitochondriale dans laquelle, à notre connaissance, aucun élément figuré n'a été décelé.

### Explication des figures.

Fig. 1 (G × 46 000). — Mitochondrie hypertrophiée située à la périphérie d'une plage de glycogène (G). Remarquer l'important gonflement de l'espace mésomembranaire de l'enveloppe constituant une sorte de pseudomatrice remplie de particules denses de glycogène montrant deux types d'organisation : des petites particules β (200-300 Å de diamètre) et des particules complexes α (1000 à 1500 Å). Quatrième stade larvaire (6e jour). Fixation au permanganate de potassium à 1,5 % tamponné à pH 7,4. Coloration à l'acétate de plomb. *fe*, feuillet externe de l'enveloppe; *fi*, feuillet interne de l'enveloppe; *m*, mitochondrie.

Fig. 2 (G × 42 000). — Autre aspect après fixation à la glutaraldéhyde suivie d'une postfixation au tétroxyde d'osmium montrant le gonflement de la mitochondrie et le développement de la pseudomatrice ayant entraîné le refoulement de la matrice et des crêtes. L'espace pseudomatriciel clair occupé par quelques particules α en forme de rosette. Cinquième stade larvaire (quelques heures avant le filage). Double coloration acétate d'uranyle-acétate de plomb.

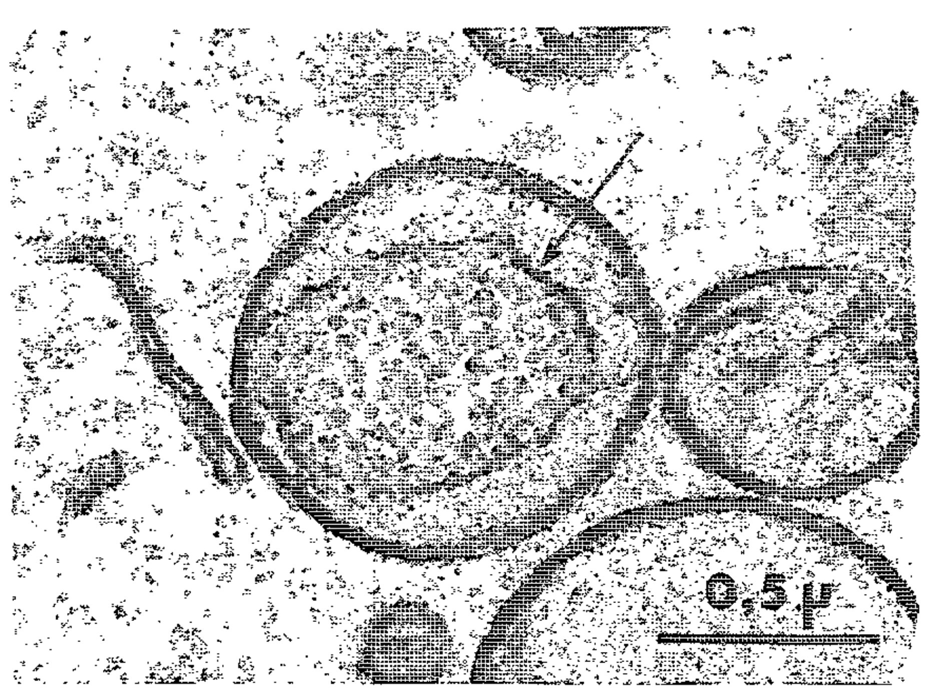
Fig. 3 (G × 40 000). — Début de la dilatation de l'espace mésomembranaire (flèche) d'une mitochondrie normale occupé par des particules β de glycogène. Même stade et même fixation que la figure 1.




1




2




3

L'accumulation de grains denses identiques aux granules de glycogène au niveau pseudomatriciel formé par la dilatation de l'espace méso-membranaire de l'enveloppe, constitue un cas exceptionnel d'inclusion intramitochondriale de polysaccharides. Ce phénomène, qui est certainement en rapport avec des modifications locales des propriétés de l'enveloppe mitochondriale, confirme les idées exprimées par André ([5]), selon lesquelles : le feuillet externe serait distinct du feuillet interne, porteur d'enzymes, et jouerait un rôle dans les phénomènes de perméabilité.

Il est possible, bien qu'il soit très difficile de donner une interprétation, qu'il s'agisse là d'un simple transfert de polysaccharides depuis la zone de stockage jusqu'aux espaces péricellulaires, comme le laissent supposer :

1° l'observation de ces phénomènes au moment où l'organisme se prépare à subir les importantes transformations qui précèdent la mue, et pendant lesquelles les plages de glycogène régressent et disparaissent totalement;

2° la présence de mitochondries, faiblement chargées au voisinage de la membrane plasmatique.

Mais ce transit s'accompagne peut-être de transformations chimiques du glycogène incorporé et il n'en demeure pas moins que le devenir de ces mitochondries reste encore énigmatique. Il paraît cependant probable que le phénomène est réversible et n'implique pas la disparition complète des structures mitochondriales.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) M. Kobayashi, *Bull. Sericult. Exp. Sta. Tokyo*, 14, n° 9, 1956, p. 451-469.
(2) J. P. Revel, L. Napolitano et D. W. Fawcett, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 575-589.
(3) P. Drochmans, *J. Ultrastructure Res.*, 6, 1962, p. 141-161.
(4) J. Beaulaton, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 469-472.
(5) J. André, *J. Ultrastructure Res.*, suppl. 3, 1962, p. 1-185.
(6) R. T. Wards, *J. Cell. Biol.*, 14, n° 2, 1962, p. 309-341.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie C. N. R. S., Paris*
et *Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences,
1, avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand.*)

HISTOLOGIE. — *Sur la présence de lophocytes chez le* Sycon. Note (*) de M^lle **Odette Tuzet** et M. **Robert Connes**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des lophocytes, semblables à ceux déjà décrits chez certaines Éponges siliceuses, ont été retrouvés dans le mésenchyme du *Sycon raphanus* O. S. (*Scypha ciliata* Burton, 1963), lorsque celui-ci, à la suite de phénomènes physiologiques accompagnant la reproduction asexuée par bourgeonnement, est très riche en fibres de collagène.

En 1952, Ankel et Winterman-Kilian (1) ont décrit chez *Ephydatia fluviatilis* des cellules caractérisées par de fins filaments réunis en bouquet au sommet d'un prolongement protoplasmique rétractile et les nommèrent lophocytes. Tuzet et Pavans de Ceccatty (1953) (2) retrouvèrent ces cellules chez l'Éponge siliceuse Tétractinellide *Pachymatisma johnstoni*, Pavans de Ceccatty (1957) (3) les observe chez *Chondrosia reniformis* où elles apparaissent comme des éléments sécréteurs de la substance fondamentale du mésenchyme. Elles correspondraient à une différenciation « glandulaire » particulièrement active chez les Éponges qui, comme *Chondrosia* sont dépourvues de squelette rigide. Tuzet et Paris (1957) (4) décrivent aussi des lophocytes chez *Tethya lyncurium* où ils ont un rôle sécréteur. Enfin en 1963, Pavans de Ceccatty et Thiney (5) étudiant au microscope électronique la fibrogenèse cellulaire du collagène chez *Tethya lyncurium* parlent à nouveau du rôle des lophocytes dans l'élaboration de la trame fibreuse; celle-ci est constituée de rubans fibrillaires aux extrémités desquels se trouvent les lophocytes qui circulent librement au sein des tissus en sécrétant dans leur sillage des faisceaux de fibres parallèles.

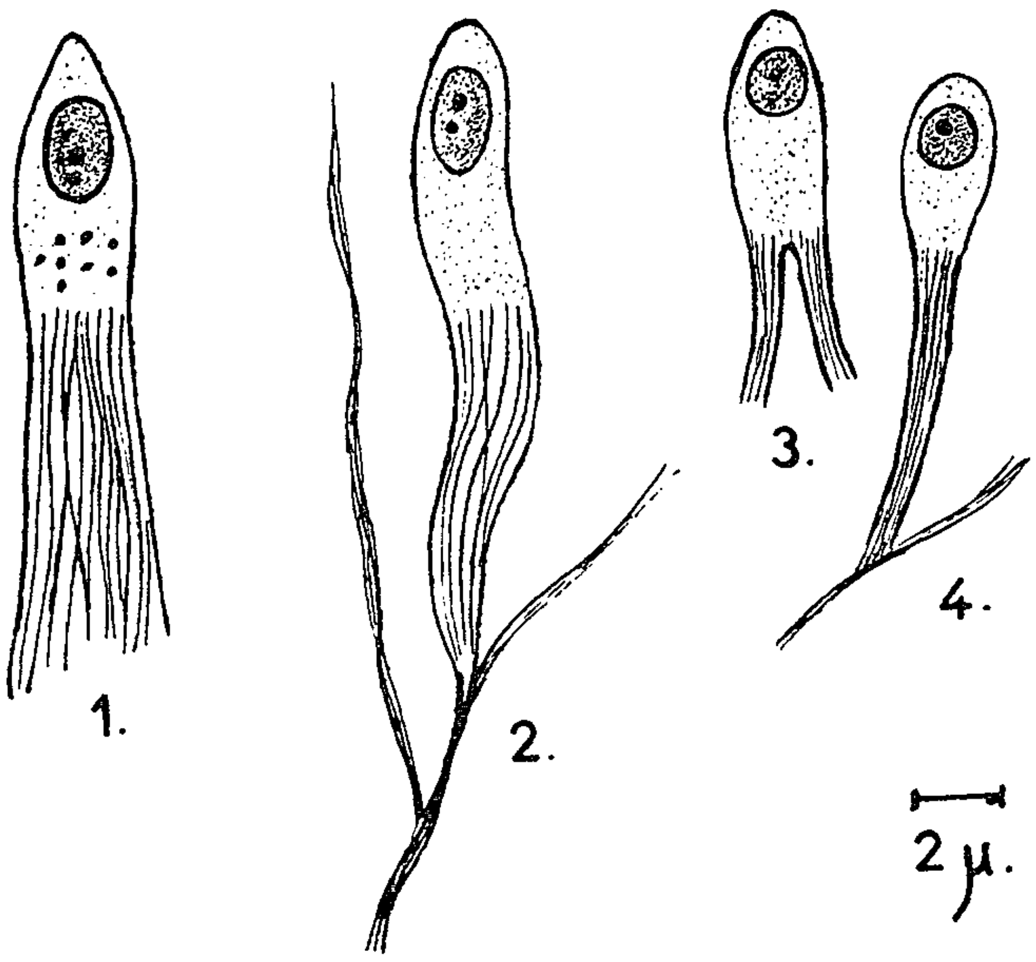
Jusqu'à présent les lophocytes n'avaient pas été signalés chez les Éponges calcaires. Ils doivent être rares dans les Éponges évoluant normalement, où la substance fondamentale du mésenchyme est généralement peu abondante et les fibres de collagène peu développées.

Nous avons pu les observer assez abondants dans des *Sycon* qui se reproduisaient asexuellement par bourgeonnement. Ce bourgeonnement et les phénomènes histologiques qui l'accompagnent ont été décrits par l'un de nous dans un travail actuellement sous presse (6). Le bourgeonnement qui s'accompagne généralement de la production d'un « stolon » est caractérisé, entre autres choses, par une abondante production de fibres de collagène qui entourent ce « stolon » et le consolident.

Les lophocytes sont de deux tailles différentes. Les plus grands qui mesurent plus de 15 μ de long, montrent un corps cellulaire ovoïde contenant le noyau antérieur, et au-dessous du noyau des grains de sécrétion qui peuvent être disposés en file (*fig.* 1 et 2). Ce corps cellulaire

est prolongé par les fibres qui peuvent être soit étalées en éventail (*fig.* 1), soit réunies en faisceau (*fig.* 2), celui-ci étant en contact ou en continuité avec une fibre de collagène. L'éventail ou le pinceau de fibres prennent les mêmes colorants que le collagène.

Les petits lophocytes ont la même structure que les précédents, mais ils ne mesurent que 7 à 8 μ (*fig.* 3 et 4).




Les lophocytes de *Sycon raphanus* sont très voisins de ceux qui ont été déjà décrits chez les Éponges siliceuses. On les trouve dans le mésenchyme où ils sécrètent du collagène sous forme de fibres; les collencytes, dont certains de grande taille, à rapport nucléo-plasmatique élevé, rappellent beaucoup des amoebocytes, élaborent la substance fondamentale de nature probablement voisine de celle des fibres, les affinités de ces deux substances vis-à-vis des colorants étant les mêmes.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) *Z. Naturforsch.*, 7, 1952, p. 475-481.

(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1447.

(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2103.

(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3088.

(5) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5406.

(6) R. Connes, *Contribution à l'étude de la prolifération par voie asexuée chez le* Sycon (*Bull. Soc. Zool. Fr.*).

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

EMBRYOLOGIE. — *Le développement et la différenciation des canaux de Müller chez les embryons d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note (*) de M. **Albert Raynaud** et Mme **Jeanne Raynaud** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les premiers stades de la formation des canaux de Müller de l'embryon d'Orvet ont été étudiés dans un travail précédent (2). Nous décrivons ici le développement ultérieur de ces conduits génitaux chez les embryons des deux sexes, pendant la phase de la différenciation sexuelle et jusqu'à la naissance. Cette nouvelle étude a porté sur une soixantaine d'embryons d'Orvet (*Anguis fragilis* L.) dont les poids s'échelonnent entre 80 et 500 mg; ces embryons ont été coupés en série transversale ou longitudinale. Voici l'essentiel des observations faites sur ce matériel.

1. Chez les embryons des deux sexes, pesant de 80 à 90 mg, les canaux de Müller sont encore très courts : l'*ostium tubæ* est largement ouvert; le canal qui lui fait suite descend sur le bord latéral du mésonéphros et se termine, suivant les individus, à des niveaux situés entre la mi-hauteur du mésonéphros et le sommet crânial du métanéphros; larges d'abord dans leur portion antérieure et bordés par un épithélium cylindrique, les canaux s'amincissent progressivement en direction caudale; leur partie terminale est constituée par un cordon de cellules ovoïdes ou sphériques (à noyau vésiculeux, avec un suc nucléaire clair, et un volumineux nucléole) qui s'enfonce dans la *plica tubæ*; les mitoses sont rares dans ce cordon et il est possible que ces cellules se frayent un chemin dans la *plica tubæ* en libérant des enzymes protéolytiques; leur pénétration s'y fait d'ailleurs d'une manière irrégulière : elles forment des lobulations qui pénètrent plus ou moins profondément parmi les cellules mésenchymateuses : on voit ainsi, sur les

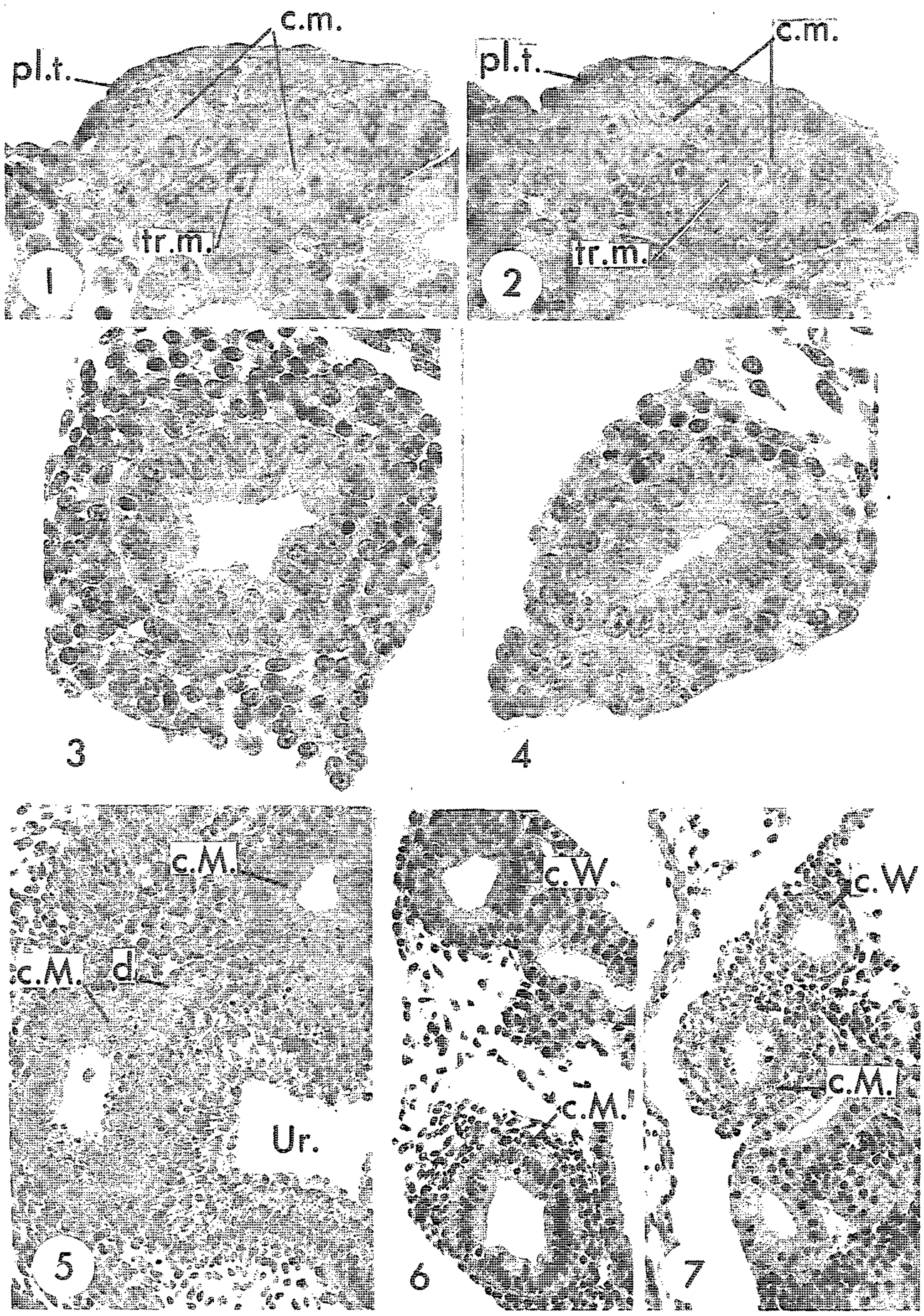
### Explication des Figures.

Fig. 1 et 2. — Sections histologiques (G × 480) de l'extrémité caudale d'un canal de Müller, dans la *plica tubæ* (pl. t.) d'un embryon d'Orvet de 85 mg (c. m., cellules müllériennes; tr. m., travées mésenchymateuses).

Fig. 3 et 4. — Sections transversales, au même grossissement (G × 480) de la partie crâniale du canal de Müller chez un embryon femelle de 92 mg (3) et chez un embryon mâle de 95 mg (4).

Fig. 5. — Section de l'urodæum (Ur.) d'un embryon d'Orvet de 145 mg; les extrémités inférieures des canaux de Müller (c. M.) sont réunies par un diverticule médian (d.) creusé d'une lumière (G × 200).

Fig. 6 et 7. — Sections, au même grossissement (G × 200) des conduits génitaux de deux embryons femelles d'Orvet, dont l'un (6) a reçu 336 μg de propionate de testostérone au stade de la différenciation des ovaires et a été sacrifié 9 jours plus tard (poids : 142 mg); l'autre (7) est un embryon normal pesant 154 mg; (c. M., canal de Müller, c. W., canal de Wolff).


c.m.
pl.t.
tr.m.
1
c.m.
pl.t.
tr.m.
2
3
4
c.M.
c.M.
d.
Ur.
5
c.W.
c.M.
6
c.W
c.M.
7

coupes histologiques (*fig.* 1 et 2) des travées de cellules mésenchymateuses séparant des groupes de cellules müllériennes ([3]).

A ce stade (80-90 mg), une partie des embryons possède des glandes génitales différenciées en testicules (cette différenciation débute à 75 mg); les autres possèdent des gonades encore indifférenciées, qui se transformeront un peu plus tard en ovaires. Chez les embryons possédant des testicules, l'ostium et la partie supérieure des canaux de Müller sont plus étroits que chez les embryons à gonades indifférenciées; ces différences s'accusent chez les embryons plus développés (pesant de 90 à 100 mg) : au-dessous de l'ostium, le diamètre du canal de Müller est de 75 μ chez le mâle, 120 μ chez la femelle (*fig.* 3 et 4); dans leur partie médiane, les canaux de Müller sont également plus étroits chez les mâles que chez les femelles. A ces stades, ces canaux sont incomplètement développés dans les deux sexes; chez les embryons les plus âgés, ils n'atteignent qu'un niveau correspondant au sommet des métanéphros. C'est donc à un stade très précoce que se manifestent des différences dans le développement des canaux de Müller des embryons des deux sexes. L'expérimentation devra établir si ces différences sexuelles sont dues à une influence inhibitrice testiculaire ou à une absence des sécrétions ovariennes chez les mâles (l'épithélium müllérien est moins haut chez le mâle que chez la femelle, ses cellules se multiplient fréquemment chez la femelle, plus rarement chez le mâle); étant donné qu'il y a peu de cellules en dégénérescence dans les canaux de Müller des mâles on doit penser que s'il existe à ce stade une action inhibitrice testiculaire, elle s'exerce par un mode d'action différent de celui qui détermine une simple destruction de l'épithélium müllérien.

2. Chez les embryons femelles pesant de 100 à 500 mg, les canaux de Müller continuent de croître en direction caudale; au stade de 120 à 130 mg ils arrivent presque au contact de la paroi dorso-crâniale de l'urodæum; ils en restent cependant séparés par quelques assises mésenchymateuses. Entre les stades de 130 à 150 mg, deux phénomènes nouveaux se produisent :

*a*. De très nombreuses pycnoses apparaissent dans les extrémités caudales, dilatées, des canaux de Müller (*fig.* 5); la plupart sont situées dans la paroi ventrale du canal de Müller; ce processus de destruction cellulaire intense doit prévenir la jonction de l'épithélium müllérien avec la paroi épithéliale de l'urodæum.

*b*. Chaque extrémité caudale d'un canal de Müller pousse un prolongement du côté médian; ces deux prolongements (parfois de simples bourgeons) vont à la rencontre l'un de l'autre, arrivent au contact et parfois fusionnent et le cordon impair ainsi formé peut se creuser d'une lumière (*fig.* 5) ([4]).

Chez les embryons femelles plus âgés, les canaux de Müller continuent à s'hypertrophier et à se différencier; ils prennent une forme rubannée; des pycnoses sont encore présentes dans les extrémités caudales au stade de 250 à 300 mg; au voisinage du terme, dans les parties postérieures des canaux, la lumière a disparu, les deux moitiés latérales de l'épithélium

müllérien sont étroitement accolées; les extrémités caudales des canaux se terminent en cul-de-sac sur les bords dorso-latéraux de l'urodæum.

3. Chez les embryons mâles pesant plus de 110 mg on observe des variations dans l'état de développement des canaux de Müller :

*a*. Chez 50 % des embryons, les canaux de Müller se sont allongés et au stade de 115 à 130 mg, leurs extrémités caudales arrivent près de la paroi dorsale de l'urodæum, comme le font les canaux de Müller des embryons femelles du même âge; les canaux de Müller de ces mâles sont donc complets et continus à ce stade; mais ils sont, à tous les niveaux, plus étroits que ceux des femelles de même poids.

*b*. Chez les autres embryons mâles, pendant cette même phase du développement (s'étendant de 120 à 140 mg) les canaux de Müller se terminent bien avant d'avoir atteint l'urodæum. L'étude des embryons plus âgés indique que chez les embryons de cette catégorie, ces conduits n'atteignent jamais l'urodæum, car on ne trouve pas de vestige müllérien près de la région urodæale; par contre, chez 50 % des embryons plus âgés (pesant de 150 à 500 mg) on trouve sur les bords dorso-latéraux de l'urodæum, le rudiment des parties caudales des canaux de Müller.

Dans les deux groupes d'embryons mâles, les canaux de Müller, qu'ils soient complets ou non présentent, entre les stades de 115 et 130 mg, des variations assez grandes dans leur degré de développement (diamètre du canal, hauteur de l'épithélium, etc.) ([5]). Les canaux de Müller régressent ensuite : des pycnoses apparaissent dans l'épithélium müllérien, les canaux deviennent très étroits et chez un certain nombre d'embryons on n'en trouve plus trace au stade de 160 mg; chez d'autres il en persiste, en général, les parties ostiale et caudale et parfois des segments de leur partie médiane.

A la description de ces observations relatives au développement normal nous ajouterons celle des résultats d'une expérience dans laquelle du propionate de testostérone (Stérandryl 25, Roussel) a été injecté (à la dose de 160 à 330 μg) sous la membrane chorio-allantoïdienne d'œufs d'Orvet cultivés *in vitro*, contenant de jeunes embryons au stade de la différenciation sexuelle des gonades ou un peu avant ce stade; ces embryons ont été sacrifiés 7 à 9 jours après l'injection (ils pesaient alors de 56 à 142 mg et présentaient un net ralentissement de leur croissance corporelle). Chez les embryons femelles ainsi traités, le propionate de testostérone a provoqué : *a*. une hypertrophie accentuée de la partie supérieure et moyenne des canaux de Müller [qui sont larges avec un épithélium élevé présentant de nombreuses mitoses (*fig*. 6)]; *b*. un arrêt de développement de la partie postérieure de ces canaux. L'hypertrophie des canaux de Müller est la plus accentuée dans la partie antérieure des canaux, c'est-à-dire dans les parties dont la différenciation est la plus avancée. D'autre part, la croissance des parties postérieures des conduits de Müller a été arrêtée; il en résulte une agénésie de ces parties postérieures, d'autant plus étendue que l'embryon

était plus jeune au moment de l'administration de l'hormone androgène. L'action de la testostérone, dans les conditions de cette expérience (œufs en culture *in vitro*, à 26°, dans un milieu constitué par un mélange d'albumine et de solution de Tyrode) a donc varié en fonction de l'état de différenciation de la cellule müllérienne; en particulier, agissant sur les cellules les moins différenciées constituant la pointe caudale du canal de Müller (celles à gros noyau vésiculeux, à large nucléole) la testostérone a inhibé totalement leur croissance.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M.-C. Lefebvre.

(2) A. RAYNAUD, *Bull. Biol. France et Belgique*, 96, 1962, p. 281-304.

(3) C'est probablement à la persistance de ces travées mésenchymateuses que sont dues les divisions longitudinales d'un segment des canaux de Müller (avec formation de diverticules, segments accessoires, constrictions, etc.) observées surtout chez les embryons de divers Vertébrés soumis à l'influence des hormones sexuelles (embryons de Souris, A. RAYNAUD, *Act. Sc. Industr.*, n° 925, 1942, p. 164; embryons de Poulet, R. STOLL et R. MARAUD, *Arch. Anat. micr. morph. exp.*, 41, 1952, p. 260; embryons de *Scyliorhinus*, J. THIEBOLD, *Thèse de Doctorat*, 1963; embryons de *Lacerta vivipara*, J. P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3262 et 258, 1964, p. 711.

(4) Cette réunion des parties caudales des canaux de Müller représente-t-elle le début d'un processus qui en s'amplifiant chez les embryons des Mammifères, a conduit à la fusion des extrémités inférieures des canaux de Müller ? Chez l'embryon d'Orvet, cette réunion est temporaire, elle s'efface chez les embryons plus âgés.

(5) Cette variation dans le degré de développement des canaux de Müller des embryons pourrait tenir à une influence œstrogène, d'origine maternelle.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de quelques antibiotiques sur trois Insectes xylophages et leurs osidases*. Note (*) de MM. **Jean-Émile Courtois, Constantin Chararas** et Mme **Marie-Madeleine Debris** (¹), présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les larves xylophages de *Capnodis milliaris* Klug. (Coléoptère *Buprestidæ*) ont été élevées dans des branches de peuplier imprégnées d'antibiotiques : soit un sulfamide, soit un mélange de chloramphénicol, transcycline, pénicilline et kanamycine. L'activité de diverses osidases hydrolysant des oligosaccharides et hétérosides, ainsi que des osidases hydrolysant les polysaccharides du bois, a été déterminée sur les parties antérieure, médiane et postérieure de la larve. La nutrition en présence d'antibiotiques n'a pas modifié sensiblement l'activité de ces multiples enzymes.

La nutrition en présence de chloramphénicol n'a pas fait varier de façon significative l'activité des mêmes osidases chez deux autres insectes xylophages étudiés au stade adulte : *Ips acuminatus* Gyl. (Coléoptère *Scolytidæ*) et *Pissodes notatus* F. (Coléoptère *Curculionidæ*).

Il paraît donc probable que ces osidases sont élaborées par l'Insecte et ne proviennent pas de bactéries sensibles aux antibiotiques usuels.

Nous avons pu déceler chez divers insectes xylophages un ensemble très varié d'osidases [(²), (³)]. Ces enzymes sont susceptibles d'hydrolyser les oligosaccharides de la sève, l'amidon des parenchymes et les polysaccharides des parois cellulaires.

L'arsenal d'osidases est présent dans les larves, les nymphes et les adultes.

Nous nous sommes proposés de rechercher l'origine de ces enzymes : élaboration par l'insecte ou sécrétion par des bactéries.

Dans ce but, nous avons élevé les insectes sur du bois imprégné d'antibiotiques à spectre antibactérien étendu. Les essais ont été réalisés avec des larves et des adultes de différents insectes.

1. Larves de *Capnodis milliaris* Klug. (Coléoptère *Buprestidæ*). — Cet Insecte, récolté en Turquie, attaque les peupliers; la larve est xylophage et l'adulte phyllophage.

Des branches de *Populus nigra* var. *pyrimidalis* (Salicacée) sont ouvertes en deux; la larve au troisième stade de nutrition en occupe l'axe. Elle en est extraite et les deux demi-cylindres sont immergés dans une solution d'antibiotique. Nous avons utilisé : *a*. une solution aqueuse à 1,25 ‰ d'un sulfamide : l'amidozol-sulfazomisol « Théraplix »; *b*. ou un mélange de chloramphénicol, 2 g; transcyline, 1 g; pénicilline, 1 g; Kanamycine, 1 g dissous dans 3,2 l d'eau. Les branches sont égouttées et la larve réinstallée entre les deux fragments réadaptés. Après 10 jours à 25°, la mortalité est infime. Les larves sont découpées en trois fragments : 1° *partie antérieure* avec la tête et les glandes salivaires; 2° *partie médiane* contenant la poche gastrique avec deux cæcums, le début et le milieu de l'intestin moyen et les extrémités supérieures des tubes de Malpighi; 3° *partie postérieure* avec la terminaison de l'intestin moyen, la valvule pylorique, l'intestin postérieur

et la presque totalité de la longueur des tubes de Malpighi, y compris la région cryptonéphridique. Les fragments sont alors broyés et extraits par une solution aqueuse de chlorure de sodium à 9 °/oo. Nous déterminons l'activité enzymatique à pH 5,2 en utilisant 1 ml de préparation dialysée correspondant à 100 mg de fragments d'insectes.

Le protocole opératoire et les résultats sont les mêmes que dans un travail antérieur [4].

Les résultats obtenus avec quelques-uns des substrats figurent dans le tableau I.

TABLEAU I.

*Pourcentage d'hydrolyse de divers substrats par l'extrait aqueux des larves de* Capnodis milliaris :

Témoin (T), nourris en présence de sulfamides (S), ou d'un mélange d'antibiotiques (A).

| Substrat. | Durée d'incubation à 37° (jours). | Partie antérieure. T. | S. | A. | Partie médiane. T. | S. | A. | Partie postérieure. T. | S. | A. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Maltose | 1 | 62,0 | 40,5 | 41,4 | 35,6 | 35,0 | 37,7 | 35,0 | 19,7 | 22,5 |
| Saccharose | 0,4 | 69,3 | 73,6 | 76,2 | 76,4 | 100 | 79,2 | 24,4 | 18,0 | 19,0 |
| α Phénylgalactoside | 1 | 34,5 | 19,1 | 26,6 | 39,7 | 38,0 | 57,7 | 6,0 | 2,8 | 2,1 |
| Amidon | 1 | 76,0 | 76,0 | 77,0 | 78,0 | 78,0 | 78,0 | 22,0 | 24,0 | 23,0 |
| Cellulose gonflée | 5 | 6,0 | 5,0 | 7,0 | 5,0 | 7,0 | 7,0 | 0 | 0 | 0 |
| Carboxyméthylcellulose | 5 | 78,0 | 64,0 | 69,0 | 69,0 | 67,0 | 68,0 | 31,0 | 29,0 | 24,0 |
| Araboglucuronoxylane | 5 | 16,0 | 14,0 | 10,0 | 21,0 | 16,0 | 18,0 | 8,0 | 6,0 | 7,0 |
| Hémicellulose B 7 | 5 | 28,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 29,0 | 26,0 | 12,0 | 13,0 | 10,0 |
| Pectine | 1 | 78,0 | 78,0 | 74,0 | 86,0 | 86,0 | 79,0 | 28,0 | 25,0 | 22,0 |

A poids égal de tissu, les parties antérieure et moyenne renferment les mêmes enzymes à des activités voisines. L'activité est nettement moins élevée dans la partie postérieure. La cellulose gonflée dans l'acide phosphorique n'est pas attaquée par l'extrait de la partie postérieure; ce substrat insoluble n'est que très faiblement dépolymérisé par les deux autres parties. La carboxyméthylcellulose soluble est hydrolysée de façon accentuée par les trois parties, les larves renferment donc une β-(1 → 4)-glucosanase active sur ce dernier substrat et distincte des cellulases hydrolysant les substrats cellulosiques insolubles.

L'ingestion soit du sulfamide, soit du mélange d'antibiotiques n'a pas modifié, de façon significative, les teneurs en osidases les plus diverses des trois parties de l'insecte.

2. ADULTES. — 1° *Ips acuminatus* récolté en forêt de Fontainebleau. — Les larves et adultes possèdent un arsenal étendu d'osidases qui sont moins actives et font parfois défaut chez la nymphe. Nous n'avons pu déceler de cellulase dans aucun des trois états.

Les adultes pigmentés ont été élevés 11 jours sur des branches de Pin sylvestre imprégnés de chloramphénicol.

Nous observons de très nombreuses morsures de nutrition avec présence de sciure. L'antibiotique a accru notablement la mortalité par rapport aux témoins, les survivants ont perdu environ 30 % de leur poids. Ces faits confirment que l'Insecte a ingéré l'antibiotique.

Les activités des diverses osidases sont sensiblement identiques chez les témoins, les survivants après ingestion d'antibiotiques et les insectes morts.

2° *Pissodes notatus*. — Cet Insecte, à la différence d'*Ips*, contient des mycétomes très importants, renfermant des bactéries symbiotiques.

Les *Pissodes* adultes, récoltés dans le Var, sont élevés pendant 11 jours sur des branches de Pin maritime imprégnées de chloramphénicol. La mortalité n'a pas dépassé 17 %. L'antibiotique n'a pas provoqué de modifications significatives des activités des diverses osidases, y compris une cellulase qui hydrolyse de façon assez accentuée la cellulose gonflée.

L'ensemble des résultats obtenus avec trois Insectes xylophages tendrait à indiquer que l'arsenal enzymatique des multiples osidases est élaboré par les tissus de l'Insecte. Nous n'avons relevé aucun fait en faveur de la production d'osidases par des bactéries sensibles aux antibiotiques à champ d'action étendu.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mmes Huguette Laurant-Hubé et Liliane Puissochet.

(2) J. E. Courtois, C. Chararas et M. Debris, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 1173.

(3) C. Chararas, J. E. Courtois, M. M. Debris et H. Laurant-Hubé, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2001.

(4) C. Chararas, J. E. Courtois, M. M. Debris et H. Laurant-Hubé, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 383.

(*Laboratoire de Chimie biologique*
*de la Faculté de Pharmacie de Paris*
et *Laboratoire de Zoologie de l'Institut National agronomique.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *L'hypertrophie de l'hypophyse du rat après surrénalectomie, castration, thyroïdectomie et leurs combinaisons.* Note (*) de M. **Vratislav Schreiber** et Mlle **Vlasta Kmentová**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hypertrophie de l'hypophyse du rat mâle est minimale après surrénalectomie, marquée après castration et maximale après thyroïdectomie. Le degré de l'hypertrophie augmente encore après une combinaison de surrénalectomie et de thyroïdectomie. Le poids maximal des hypophyses peut être trouvé chez les animaux castrés et thyroïdectomisés en même temps.

Nous avons rapporté précédemment que les modifications des activités enzymatiques de l'adénohypophyse du rat mâle sont maximales après thyroïdectomie, moins marquées après castration et minimales après surrénalectomie ([1]). Les activités enzymatiques (méthode histochimique) les plus élevées chez les animaux thyroïdectomisés sont fournies par la phosphatase acide, l'estérase non spécifique, l'ATP-ase et la DPNH-diaphorase. Levey et Roberts ([2]) ont montré que l'élévation métabolique de l'adénohypophyse *in vitro* est beaucoup plus marquée après thyroïdectomie qu'après surrénalectomie. Les rapports entre les activités enzymatiques adénohypophysaires et la sécrétion des stimulines adénohypophysaires [spécialement celui des phosphatases acides et de l'hormone thyréostimulante (T. S. H.)] ont été discutés ailleurs ([3]); ici nous nous bornerons seulement à la question de la réaction trophique (de croissance) de l'hypophyse. Nous avons comparé cette réaction chez les rats mâles surrénalectomisés, castrés, thyroïdectomisés, surrénalectomisés et thyroïdectomisés, castrés et thyroïdectomisés.

*Matériel et méthodes.* — Les expériences ont été faites sur les rats blancs, descendants de la souche Wistar (Velaz, Prague). Le poids initial des animaux était de 180-200 g. Les animaux ont été élevés à la température de 25°C, avec nourriture (régime standard de Larsen) et eau *ad libitum*. L'illumination était naturelle. Après deux semaines d'acclimatation, les animaux ont été opérés après anesthésie à l'éther (surrénalectomie, castration, thyroïdectomie et leurs combinaisons). Nous avons remarqué que l'hypothyroïdie après thyroïdectomie chirurgicale n'est jamais aussi grave qu'après le blocage de la thyroïde par le méthylthiouracile; ce qui est dû à la régénération des reliquats de la thyroïde. Nous avons alors complété la thyroïdectomie chirurgicale par une dose de 3 $\mu$Ci de Na $^{131}$I, administrée le troisième jour après l'opération. Cette dose a été considérée comme suffisante pour l'élimination des restes thyroïdiens parce que la dose de 5 $\mu$Ci peut provoquer — chez les animaux intacts — une hypothyroïdie marquée ([4]). Les animaux ont été tués trois semaines après l'opération par saignée; les hypophyses ont été isolées et pesées avec une précision de 0,1 mg.

*Résultats.* — Les résultats sont donnés sur le tableau I et la figure 1 : On peut voir que le poids hypophysaire augmente dans l'ordre suivant : « normaux, surrénalectomisés, castrés, thyroïdectomisés, surrénalectomisés et thyroïdectomisés, castrés et thyroïdectomisés ». On peut observer le caractère progressif de cette hypertrophie, même quand les différences entre les groupes voisins ne sont pas statistiquement significatives (par exemple, la différence entre le groupe « thyroïdectomisé » et le groupe « surrénalectomisé et thyroïdectomisé »).

TABLEAU I.

| Groupes. | Nombre de rats. | Poids final des rats (moyennes $\pm \sigma_M$) (g). | Poids des hypophyses (moyennes $\pm \sigma_M$) (mg). | (mg/100 g). | |
|---|---|---|---|---|---|
| Contrôles.......... | 10 | $212 \pm 4$ | $5,9 \pm 0,25$ | $2,78 \pm 0,10$ | [(a), (b), (c)] |
| Surrénalectomie.... | 5 | $186 \pm 9$ | $5,8 \pm 0,25$ | $3,14 \pm 0,15$ | (a) |
| Castration......... | 9 | $196 \pm 4$ | $6,9 \pm 0,23$ | $3,53 \pm 0,10$ | (b) |
| Thyroïdectomie.... | 10 | $200 \pm 7$ | $7,6 \pm 0,16$ | $3,85 \pm 0,18$ | (c) |
| Surrénalectomie + Thyroïdectomie... | 10 | $185 \pm 7$ | $7,3 \pm 0,36$ | $4,00 \pm 0,18$ | |
| Castration + Thyroïdectromie ... | 8 | $199 \pm 9$ | $8,4 \pm 0,43$ | $4,20 \pm 0,23$ | |

Comparaison des moyennes en $t$ (test de Fisher) : $p =$ (a) $< 0,05$; (b) $< 0.01$; (c) $< 0,01$.

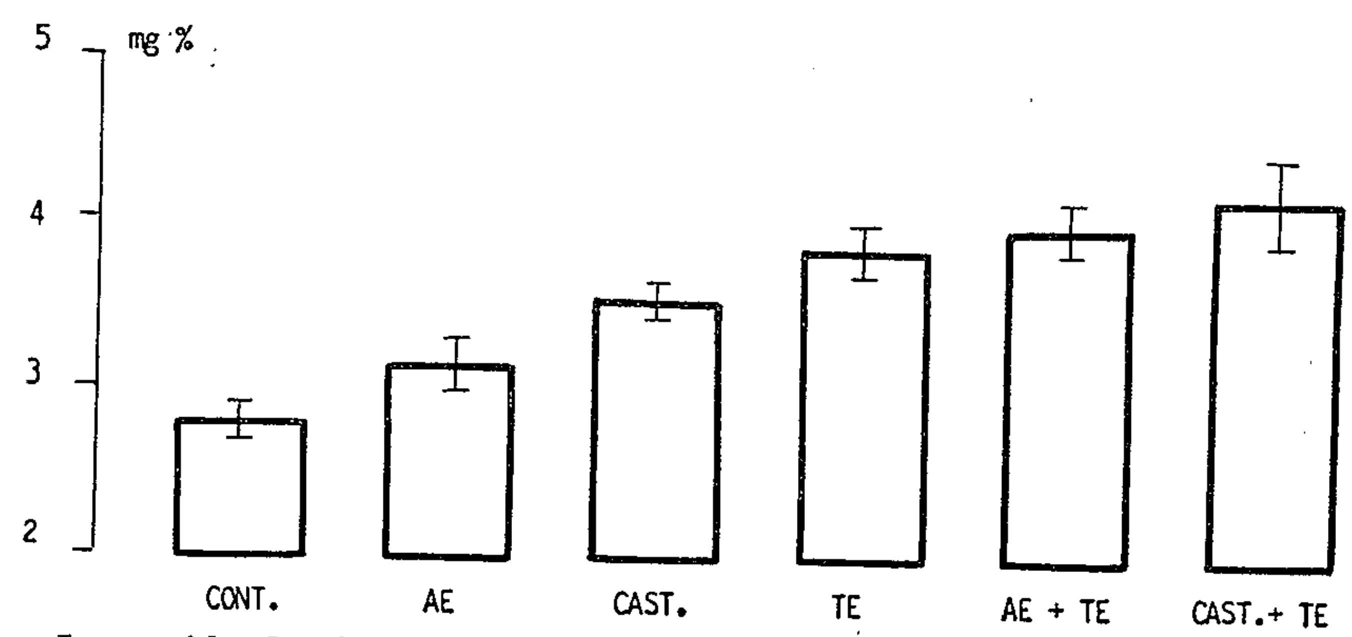



Fig. 1. — Les poids des hypophyses (mg/100 g) chez les rats contrôles (CONT.), surrénalectomisés (AE), castrés (CAST.), thyroïdectomisés (TE) et avec les combinaisons (AE + TE) et (CAST. + TE). Moyennes $\pm \sigma_M$.

*Discussion.* — Il nous paraît que l'étude de la réaction trophique de l'hypophyse pourrait servir à celle des relations hypothalamo-hypophysaires. Campbell et Harris ([5]) ont rapporté l'atrophie de l'adénohypophyse après section des communications hypothalamo-hypophysaires chez les lapins et ont discuté la possibilité d'une influence trophique de l'hypothalamus sur l'adénohypophyse. Ils ont aussi analysé la littérature sur l'hypertrophie de l'éminence médiane après section de la tige hypophysaire : réaction causée peut-être par des facteurs trophiques de l'hypothalamus, qui ne peuvent plus faire leur route normale vers l'hypophyse.

Même s'il est difficile de distinguer la lésion « purement atrophique » de la lésion ischémique après section de la tige hypophysaire, il est nécessaire de songer à une influence trophique de l'hypothalamus sur l'adénohypophyse. Cette influence se manifesterait par une hypertrophie adénohypophysaire dans les conditions de déficit des hormones périphériques. Les facteurs hypophysiotropes hypothalamiques possèdent donc probablement, non seulement l'activité sécrétomotrice sur l'adénohypophyse, mais aussi une activité trophique. Parmi eux, le libérateur de la thyréostimuline (T. R. F.) possède — selon les expériences que nous venons de rapporter — probablement l'activité trophique maximale. Les influences du T. R. F. sur les activités enzymatiques hypophysaires (3) témoignent en faveur de cette hypothèse.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) Z. Lojda et V. Schreiber, *Čsl. fysiologie*, 9, 1960, p. 477.

(2) H. A. Levey et S. Roberts, *Amer. J. Physiol.*, 189, 1957, p. 86.

(3) V. Schreiber, *The Hypothalamo-Hypophysial System*, Édition de l'Académie des Sciences Tchécoslovaque, Prague, 1963.

(4) V. Schreiber, Vlasta Kmentová, J. Kapitola, Věra Kneslová et V. Šebestík, *Čsl. fysiologie*, 12, 1963, p. 465.

(5) H. J. Campbell et G. W. Harris, *J. Physiol.*, London, 136, 1957, p. 364.

(*Laboratoire d'Endocrinologie et Métabolisme, Faculté de Médecine générale, Université Charles, Prague, Tchécoslovaquie.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Orbitales 3 d du complexe* DNA-$M_{tr}^{+n}$ *déterminant et mitose*. Note (*) de M^me **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude des complexes DNA-$M_{tr}^{+n}$ ($M_{tr}^{+n}$ appartenant au premier groupe de transition) selon les orbitales moléculaires occupées par les électrons de liaison $\sigma$ et $\pi$. Il semble que DNA-$Fe^{+2}$ ou DNA-$Mn^{+2}$ pourrait normalement jouer le rôle déterminant dans les chromosomes au cours de la mitose. Par contre DNA-$Cr^{+3}$ donne un complexe stable cause de perturbations.

Dans les Notes précédentes [1] les résultats du calcul des niveaux d'énergie des électrons mobiles dans les complexes DNA-$M_{tr}^{+n}$ ($M_{tr}^{+n}$, cation appartenant aux métaux du premier groupe de transition) ont montré que ces complexes sont « accepteurs » par rapport au DNA à liaisons H ou au DNA-$M^+$ (où $M^+ = Na^+$ ou $K^+$). Le DNA-résultant a pour séquence : $AT + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T)/GC + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C) = 1$.

Ce DNA-résultant est formé de quatre chaînes de polynucléotides où les plans AT, A-$M_{tr}^{+n}$-T, GC, G-$M_{tr}^{+n}$-C alternent en se superposant à la manière de marches d'escalier.

La formation de tels complexes au moment de la prophase pourrait être en rapport avec l'épaississement des chromosomes dans la cellule mère. Ceux-ci se dédoublent ensuite au cours de la mitose afin que chacune des cellules filles reçoive une quantité d'acide nucléique égale à celle de la cellule mère.

Le processus pourrait être déclenché par l'introduction d'un cation métallique tel que $M_{tr}^{+n}$ au moment de la synthèse de *novo* de DNA, donnant un DNA-$M_{tr}^{+n}$ déterminant. Le DNA étant disposé parallèlement dans les chromosomes, il se formerait un DNA/DNA-$M_{tr}^{+n}$ résultant qui correspondrait à l'épaississement des chromosomes. Le dédoublement des chromosomes peut se produire par simple dissociation entre DNA et DNA-$M_{tr}^{+n}$. Après la mitose chacune des cellules filles reçoit la quantité normale de DNA. Cependant il est nécessaire pour que les cellules filles soient « normales » que le cation $M_{tr}^{+n}$ se dissocie assez facilement. Il est donc nécessaire de préciser la nature des liaisons entre le cation métallique et les bases puriques et pyrimidiques dans le plan Pu-$M_{tr}^{+n}$-Py choisi comme plan XY. Puis les liaisons entre les plans Pu-Py et Pu-$M_{tr}^{+n}$-Py, ces plans étant disposés parallèlement.

Les cations des métaux de transition donnent des complexes par hybridation qui diffèrent selon les orbitales 3 *d* libres qu'ils possèdent pour former à l'aide des orbitales des ligantes, les orbitales moléculaires du complexe. Les cinq orbitales 3 *d* peuvent contenir de 0 à 10 électrons 3 *d*.

1. *Le cation métallique a* 10 *électrons* 3 *d* (exemple : $Zn^{+2}$). — Seules les orbitales de la couche 4 peuvent être utilisées, pour former un complexe saturé de coordination 6. Les orbitales moléculaires de ce complexe par orbites externes sont : $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $4d_{z^2}$, $4d_{x^2-y^2}$.

Dans le plan XY, le complexe non saturé de coordination 4 : Pu-$M_{tr}^{+2}$-Py a pour orbitales occupées par ses électrons de liaison $\sigma$ : $4s$, $4p_x$, $4p_y$. $4d_{x^2-y^2}$. Il lui reste les orbitales $4p_z$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$, comme orbitales de liaison $\pi$. L'orbitale $4p_z$ est une orbitale $\pi$ pour le complexe non saturé et devient une orbitale $\sigma$ pour le complexe saturé, la direction de liaison étant alors selon $+$ Z, l'axe Z étant perpendiculaire au plan XY.

2. *Le cation métallique contient plus de* 7 *électrons* 3 *d* ($Ni^{+2}$, $Cu^{+2}$). — Le cation métallique peut avec des ligands suffisamment « donneurs », utiliser l'orbitale 3 *d* libre ou libérée pour former un complexe plan par orbite interne dont les orbitales de liaisons $\sigma$ sont : $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$.

Il lui reste les orbitales $4p_z$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$ pour les liaisons $\pi$. Dans ce cas l'orbitale moléculaire $4p_z$ est seulement une orbitale de liaison $\pi$.

3. *Le cation métallique a de* 5 *à* 7 *électrons* 3*d* ($Mn^{+2}$, $Fe^{+2}$, $Co^{+2}$, $Fe^{+3}$). — Il peut alors former un complexe saturé d'hybridation 6 par orbites internes à l'aide des deux orbites internes libérées. (Pour $Co^{+2}$ le septième électron est promu sur une orbite non liante.) Ce complexe par orbites internes a pour orbitales de liaisons $\sigma$ : $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ $4p_z$. Les orbitales de liaison $\pi$ sont $4d_{xy}$, $4d_{yz}$, $4d_{zy}$.

Le complexe non saturé Pu-$M_{tr}^{+n}$-Py a pour orbitales de liaisons $\sigma$ dans le plan XY : $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ comme dans le cas précédent. Cependant ici l'orbitale $4p_z$ est une orbitale de liaison $\pi$ pour le complexe plan non saturé mais peut devenir une orbitale de liaison $\sigma$ pour le complexe saturé avec une direction de liaison selon $+$ Z perpendiculaire à XY.

4. *Le cation métallique a moins de* 5 *électrons* 3*d* (exemple : $Cr^{+3}$). — Comme dans le cas précédent il peut se former un complexe par orbites internes ayant pour orbitales de liaisons $\sigma$ : $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$.

Mais il reste encore une orbitale interne 3*d* pour former avec des ligands suffisamment « donneurs » une orbitale moléculaire de liaison $\pi$ : $3d_{xy}$, donc dans le plan XY perpendiculaire aux plans contenant l'axe Z, c'est-à-dire perpendiculaire aux directions de liaisons $\sigma$ soit $+$ Z, soit — Z.

Dans le plan Pu-$Cr^{+3}$-Py, les orbitales de liaisons $\sigma$ sont : $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$. Les orbitales de liaisons $\pi$ sont $4p_z$, mais aussi $3d_{z^2}$ avec un ligand suffisamment donneur.

On voit donc que de tels cations vont donner des complexes très stables dont le cation métallique devient difficilement dissociable.

5. Tous les A-$M_{tr}^{+n}$-T et tous les G-$M_{tr}^{+n}$ ont une orbitale $\pi$ de liaison $4p_z$ pour recevoir la paire d'électrons $\pi$ du p. h. n. o. de AT pour l'un et

du p. h. n. o. de GC pour l'autre. Pour certains seulement cette orbitale est aussi une orbitale de liaison $\sigma$ selon $+ Z$.

*Calcul des charges délocalisées sur le cation métallique dans le complexe* Pu-$M_{tr}^{+n}$-Py.

| | $Mn^{+2}$. | $Fe^{+2}$. | $Ni^{+2}$. | $Cu^{+2}$. | $Fe^{+3}$. | $Cr^{+3}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A-$M_{tr}^{+n}$-T.......... | 0,452 | 0,706 | 1,045 | 0,904 | 1,926 | 1,892 |
| G-$M_{tr}^{+n}$-C.......... | 0,499 | 0,701 | 1,040 | 0,901 | 1,962 | 1,926 |

Les électrons mobiles des bases puriques et pyrimidiques en se délocalisant sur les atomes de la molécule Pu-$M_{tr}^{+n}$-Py sont retenus plus ou moins selon l'électronégativité de ses atomes. Une partie de ces charges vient renforcer les liaisons entre le cation métallique et les ligands. Ceci est fonction du potentiel d'ionisation du cation métallique en même temps que du recouvrement des orbitales du cation central avec celle des ligands.

On voit d'après le tableau ci-dessus que pour $Mn^{+2}$ et $Fe^{+2}$ la charge délocalisée est inférieure à celle d'un électron, donc suffisamment faible pour que le cation métallique puisse se dissocier des ligands.

Pour $Cu^{+2}$ et $Ni^{+2}$ cette charge est voisine de celle d'un électron. Donc le complexe Pu-$M^{+2}$-Py est plus stable. Pour $Fe^{+3}$ et $Cr^{+3}$ cette charge est voisine de celle de deux électrons donc le complexe Pu-$M_{tr}^{+3}$-Py est très stable.

*Moments magnétiques des complexes* Pu-$M_{tr}^{+n}$-Py. — D'autre part si l'on regarde comment se produit la mitose, on voit qu'au moment de la métaphase les chromosomes sont orientés comme sous l'effet d'un « champ ». Or sauf $Zn^{+2}$ tous les cations $M_{tr}^{+n}$ considérés ont un ou plusieurs électrons non appariés leur donnant un moment magnétique [2].

Un certain nombre de ces électrons sont appariés au cours de la formation de complexe, mais les complexes Pu-$M_{tr}^{+n}$-Py peuvent avoir encore un moment magnétique.

| Pu-$M_{tr}^{+n}$-Py. | Moment magnétique de $M_{tr}^{+n}$. | Moment magnétique Pu-$M_{tr}^{+n}$-Py. |
|---|---|---|
| $Mn^{II}$. $Cr^{III}$. $Fe^{III}$............... | 5,92; 3,88; 5,92 | 3,9 |
| $Fe^{II}$.......................... | 4,90 | 2,8 |
| $Co^{II}$.......................... | 3,88 | 1,7 |
| $Ni^{II}$-$Cu^{II}$-$Zn^{II}$................ | 2,83; 1,73; 0 | 0 |

Discussion. — Un certain nombre de cations appartenant aux métaux de transition ont une activité cancérogène. Cancers pulmonaires pour les travailleurs exposés aux chromates et aux poussières de nickel, ainsi que d'amiante (Co, Ni, Fe). Le cancer étant dû à une mitose désordonnée des cellules, on en vient à penser que les cations des métaux de transition doivent être actifs dans le processus de la mitose.

Une hypothèse qui semble valable peut être la suivante : L'introduction du cation métallique au moment de la synthèse de DNA donne un DNA-$M_{tr}^{+n}$. En présence du DNA de la chromatine disposé parallèlement dans les chromo-

somes ce DNA-$M_{tr}^{+n}$ déterminant va en se liant au DNA donner un complexe DNA/DNA-$M_{tr}^{+n}$ à quatre hélices. D'où l'épaississement observé des chromosomes dans la prophase. Au moment de la métaphase les deux parties du centrosome formant deux pôles opposés créent un champ. Dans ce champ le DNA et le DNA-$M_{tr}^{+n}$ doivent s'orienter différemment selon leur moment magnétique. Ceci provoque la dissociation du DNA/DNA-$M_{tr}^{+n}$.

Suivant qu'il soit diamagnétique ou paramagnétique les complexes puriques pyrimidiques subissent différemment l'action du champ.

Au moment de l'anaphase sous l'effet du champ chaque moitié des chromosomes s'est dirigée vers les deux pôles opposés.

A la fin de la mitose chaque cellule fille possède ainsi une quantité égale de DNA à celle que possédait la mère.

Cependant il est nécessaire que le cation métallique puisse se dissocier facilement des acides puriques pyrimidiques, sans cela une des cellules filles possède un DNA-$M_{tr}^{+n}$ très stable. Cette cellule anormale devient de plus déterminante à l'aide de ce DNA-$M_{tr}^{+n}$. C'est très probablement ainsi que le chrome donne des cellules anormales lesquelles à l'aide du DNA-$Cr^{+3}$ donnent d'autres cellules anormales. D'où anarchie cellulaire, donc cancer.

Le nickel et le zinc donnent des complexes Pu-$M_{tr}^{+2}$-Py diamagnétiques. De tels DNA-$M_{tr}^{+2}$ ont sans doute un comportement anormal déjà dans la métaphase.

Il semble cependant possible que dans des conditions physiologiques normales des cations tels que $Mn^{+2}$ et $Fe^{+2}$ soient utilisés dans la mitose mais sans doute leur introduction dans la cellule est régularisée par le métabolisme.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Mme A. Goudot, *Cahiers de Physique* (sous presse); *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4064 et 258, 1964, p. 2207.

(2) Martell et M. Calvin, *Chemistry of the metal chelate compound*, Prentice-Hall, 1952, New-York.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation d'acide γ-guanidobutyrique à partir de l'arginine chez le Rat blanc.* Note (*) de MM. **Paul Boulanger**, **Edmond Sacquet**, **Roger Osteux** et **Hector Charlier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'arginine est transformée directement en acide γ-guanidobutyrique chez le Rat blanc par désamination et décarboxylation oxydatives; la nature chimique ou enzymatique du processus ne peut encore être précisée; il représente en tout cas une voie métabolique très secondaire, qui suffit cependant à rendre compte de l'élimination urinaire d'acide γ-guanidobutyrique.

Dans une Note et un Mémoire précédents [(2), (3)], nous avons rapporté la transformation de l'arginine (arginine U-$^{14}$C) en acide γ-guanidobutyrique et en acide δ-guanidovalérique chez le Rat blanc, par un processus de désamination oxydative (en acide α-céto-δ-guanidovalérique) suivie, soit de décarboxylation oxydative, soit de réduction. Nous avions alors rapproché ces constatations des faits antérieurement établis concernant l'action de la L-aminoacide-déshydrogénase du foie de Dindon sur l'arginine *in vitro* (4). Le passage direct, sans transamidination, de l'arginine aux acides ω-guanidinés avait pu être démontré en transformant ceux-ci par désamidination en acides ω-aminés, qui conservent la plus grande partie de la radioactivité du composé initial.

Le caractère « inhabituel » de ces réactions chez les Mammifères nous a incités à poursuivre cette étude en essayant d'éliminer les causes d'erreur. Les résultats obtenus peuvent se résumer de la façon suivante :

1° L'intervention de certains microorganismes (en particulier du tube digestif) pouvait être envisagée : nous avons cherché à l'éviter en soumettant les rats avant l'expérience à un traitement par un mélange d'antibiotiques, jusqu'à stérilisation du contenu intestinal. Dans ces conditions, l'injection intrapéritonéale d'arginine $^{14}$C est suivie de l'excrétion, — entre autres composés (arginine, ornithine, urée, etc.), — d'acide γ-guanidobutyrique radioactif (représentant 3 à 5 % de l'arginine injectée); on ne décèle plus la présence d'acide δ-guanidovalérique, dont la formation par réduction de l'acide α-céto-δ-guanidovalérique est certainement un phénomène secondaire de nature bactérienne (*voir* 3°).

2° Au cours de la purification de l'arginine $^{14}$C par électrophorèse, nous avons constaté que la répétition des opérations n'améliorait pas le résultat; en effet, le séjour des solutions d'arginine au contact de l'air entraîne la formation spontanée de plusieurs produits de décomposition, parmi lesquels figurent l'acide α-céto-δ-guanidovalérique et l'acide γ-guanidobutyrique (5). Il est donc indispensable, dans toutes les expériences *in vivo* et *in vitro*, de faire des essais témoins permettant de tenir compte du processus purement chimique de dégradation. A cet effet, une quantité

d'arginine marquée équivalente à celle qui est injectée au rat en expérience est placée dans la fiole où sont recueillies les urines d'un rat témoin (également soumis au préalable au traitement antibiotique); à la fin de l'essai, les urines des deux rats sont traitées de façon identique. Le tableau I donne un exemple des résultats obtenus.

TABLEAU I

Les urines sont traitées par de la permutite 50 et les substances fixées sont déplacées par de l'ammoniaque N; la solution obtenue est soumise à une électrophorèse à pH 3,9 et les bandes radioactives repérées par autoradiographie sont découpées et éluées, la radioactivité mesurée et les composés radioactifs identifiés par radiochromatographie. Les résultats sont exprimés en coups par minute (compteur-cloche à fenêtre mince TGC 2; dispositif Mesco). La quantité d'arginine mise en œuvre correspond à 300 000 c/mn pour l'arginine guanido-$^{14}C$ et à 570 000 c/mn pour l'arginine U-$^{14}C$ ([6]).

| | Urine du rat en expérience. | | Urine « témoin ». | |
|---|---|---|---|---|
| Composés radioactifs. | G-$^{14}C$. | U-$^{14}C$. | G-$^{14}C$. | U-$^{14}C$. |
| Urée et composés « neutres »..... | 17 000 | 700 | 3 000 | 2 500 |
| Composé non identifié.......... | 700 | 1 000 | – | 2 200 |
| Acide γ-guanidobutyrique........ | 7 300 | 8 200 | 1 600 | 7 500 |
| Arginine....................... | 9 300 | 2 000 | 187 000 | 396 000 |
| Ornithine...................... | – | 500 | – | – |

On voit que, par rapport à la radioactivité urinaire totale, la proportion trouvée dans l'acide γ-guanidobutyrique est beaucoup plus élevée dans l'urine du rat en expérience que dans l'urine témoin. La différence est moins significative si l'on considère le pourcentage par rapport à l'arginine mise en jeu au départ : nous reviendrons plus loin sur ce point.

3° Les essais précédents ont été répétés sur des rats « stériles » ([7]). Nous avons en outre utilisé deux arginines sélectivement marquées : arginine guanido-$^{14}C$ et arginine 5-$^{14}C$, afin de démontrer sans ambiguïté le passage direct à l'acide γ-guanidobutyrique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Le mode opératoire est le même que pour le tableau I. La quantité d'arginine mise en œuvre correspond à 472 000 c/mn pour l'arginine U-$^{14}C$, 2 200 000 c/mn pour l'arginine 5-$^{14}C$, 1 900 000 c/mn pour l'arginine guanido-$^{14}C$.

| | Urine du rat en expérience. | | | Urine « témoin ». | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Composés radioactifs. | U-$^{14}C$. | 5-$^{14}C$. | G-$^{14}C$. | U-$^{14}C$. | 5-$^{14}C$. | G-$^{14}C$. |
| Acide γ-guanidobutyrique..... | 16 000 | 250 000 | 255 000 | 16 000 | 57 000 | 72 000 |
| Arginine.................... | 5 000 | 20 300 | 35 000 | 350 000 | 1 310 000 | 780 000 |
| Ornithine................... | traces | 32 000 | – | – | – | |

*Conclusions.* — L'injection intrapéritonéale d'arginine $^{14}C$ au Rat blanc est suivie de l'excrétion urinaire, parmi d'autres composés marqués, d'acide γ-guanidobutyrique radioactif, en quantité très nettement supérieure à celle qui peut prendre naissance par dégradation spontanée de l'arginine éliminée. Le marquage sélectif de l'arginine démontre le passage direct à l'acide γ-guanidiné, les radioactivités du carbone guanidinique et du carbone 5 étant également incorporées. La nature chimique ou enzymatique du processus *in vivo* ne peut encore être précisée et l'on ne peut écarter l'éventualité d'une dégradation oxydative spontanée de l'arginine dans l'organisme. Ces réactions de désamination et de décarboxylation représentent en tout cas certainement chez les Mammifères une voie très secondaire du métabolisme de l'arginine : elles suffisent cependant à rendre compte de la présence de l'acide γ-guanidobutyrique dans l'urine, antérieurement signalée par différents auteurs [(8), (9), (10)].

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Th. Ernout (C. N. R. S.).

(2) P. Boulanger et R. Osteux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 151.

(3) P. Boulanger et R. Osteux, *Colloque international du C. N. R. S. sur la Biochimie comparée des acides aminés basiques*, Concarneau, 1959; C. N. R. S., édit., 1960, p. 235.

(4) P. Boulanger et R. Osteux, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 552; 26, 1957, p. 143.

(5) J. Mizon, R. Osteux et P. Boulanger, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(6) L'arginine uniformément marquée provenait du Radiochemical Centre de Amersham et de l'Institut Pasteur de Paris; les arginines marquées sélectivement dans le carbone guanidinique et le carbone 5 ont été synthétisées dans la Section des molécules marquées du C. E. N. de Saclay (M. L. Pichat).

(7) Rats « stériles » (germ-free) Lobund du Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S. (Gif-sur-Yvette).

(8) Ng.-Van Thoai, A. Olomucki, Y. Robin, L. A. Pradel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2160.

(9) Ng.-Van Thoai et G. Lacombe, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 437.

(10) R. Crokaert, *Colloque international du C. N. R. S. sur la Biochimie comparée des acides aminés basiques*, Concarneau, 1959; C. N. R. S., édit., 1960, p. 336.

(*Service de Biochimie cellulaire,*
*Institut de Recherches sur le Cancer, Lille,*
*Convention de la Délégation à la Recherche Scientifique,*
*Comité Cancer et Leucémie*, n° 61-FR-219
et *Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S.,*
*Gif-sur-Yvette.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des bactériocines des* Salmonella. Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Bien qu'elles aient des relations avec les colicines, les bactériocines des *Salmonella* se distinguent de ces dernières; au contraire, elles sont très étroitement apparentées aux bactériocines des *Arizona*.

De nombreux auteurs [(1) à (6)], ont signalé la production de colicines par les *Salmonella*. A la suite de nos précédentes recherches sur les entérobactériocines (7), nous nous sommes demandé si ces bactériocines étaient réellement des colicines; dans ce dessein, nous avons recherché et étudié le pouvoir bactériocinogène de près de 1000 souches de *Salmonella* (8) comprenant 291 souches de *S. typhi*, 250 de *S. typhi murium*, 233 de *S. enteritidis* et 431 de *Salmonella* très diverses appartenant aux groupes B, C 1, D 1, D 2, E 1, F, G 2, O, P, R, U, Y, Z, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57 et 59.

La propriété bactériocinogène a été recherchée et identifiée par les méthodes habituelles (9). Pour mettre en évidence ces antibiotiques, nous avons employé les cultures révélatrices des colicines (*E. coli* K 12 S, B et 36, *Sh. paradysenteriæ* Y 6 R), des bactériocines des *Arizona*, des pneumocines, aérocines et marcescines et diverses souches de *Salmonella* : *S. paratyphi* B n° 63.1349, *S. enteritidis* nos 4-54, 1-58, 6-58, 14-58, 14-60, 3-61, *S. canastel* nos 1-59, 3-59, 4-59, 1-61, 2-61, 3-61, 3-62, *S. sendai* souche internationale et nos 139, 3666, 5856-62, Dié, ainsi que quelques souches de *Salmonella* du sérotype à l'étude (*S. miami*, *S. worthington*, *S. javiana*, etc.).

1. Parmi les 972 souches de *Salmonella* précitées, nous avons décelé 101 souches bactériocinogènes : *a.* 27 de *S. typhi murium* sur 250, soit un pourcentage de plus de 10 %, qui se rapproche de celui rapporté par Ozeki, Stocker et Milne (6); *b.* 53 de *S. typhi* sur 291 : seules les souches appartenant aux lysotypes 36 (2 souches) et 40 (51) et au groupe I + IV se sont révélées antibiotiques [(6), (10)]. Comme les souches que nous avons étudiées ont fait l'objet d'un *choix particulier*, la fréquence de la propriété bactériocinogène chez *S. typhi* qu'on pourrait déduire de ces nombres ne correspondrait nullement à son incidence réelle dans la nature; si l'on se réfère aux fréquences des lysotypes 36 et 40 et du groupe I + IV en Europe (11), le pourcentage des souches bactériocinogènes de *S. typhi* atteint environ 1 %; *c.* 21 parmi les 341 souches appartenant aux autres sérotypes de *Salmonella* que nous avons examinés, soit près de 5 % de souches bactériocinogènes.

Relativement commune chez *S. typhi murium*, où elle est plus rare que chez les *E. coli*, les *Aerobacter* et les *Serratia*, la propriété bactériocinogène se rencontre moins fréquemment parmi les autres sérotypes de *Salmonella*; toutefois, comme le font remarquer Vassiliadis et coll ([5]), cette propriété n'est pas très rare ni exceptionnelle parmi ces *Salmonella*, comme on l'a cru pendant longtemps; en outre, elle concerne presque tous les groupes de *Salmonella* [dans les quelques groupes (R, Y, Z, etc.) où elle n'a pas été rencontrée jusqu'à présent, un petit nombre de souches a été seulement examiné].

2. *Spectres d'activité et récepteurs de fixation de ces diverses bactériocines.* — Les bactériocines de *S. typhi murium*, qui ont le récepteur de la colicine I inhibent *E. coli* K 12 S, B, *Sh. paradysenteriæ* Y 6 R, *S. canastel* 1-61, 2-61, 3-61, 3-62 et parfois *S. sendai*, souche internationale et n° 3666; quant à celles qui ont la même spécificité que les colicines du groupe E, elles agissent sur K 12 S, mais n'exercent aucune inhibition sur les diverses souches de *S. canastel* et de *S. sendai* que nous avons employées; celles de *S. typhi* qui ont le récepteur de la colicine B et contre laquelle le facteur colicinogène (B) immunise les bactéries, sont actives sur K 12 S, B, 36, Y 6 R et *S. sendai* 5856, 62; celle de *S. schleissheim*, sur Y 6 R; celles de *S. enteritidis* 17-57, sur K 12 S, B et Y 6 R; celle de *S. enteritidis* 20-58, sur K 12 S, B, Y 6 R, *S. enteritidis* 4-54, 1-58, 6-58, 10-58, 14-58, 14-60, 4-61, *S. canastel* 2-59, 4-59, 2-61, *S. sendai* souche internationale, Dié, 139, 3666; celle de *S. enteritidis* 29-61, sur *S. enteritidis* 1-58 et 10-58, *S. canastel* 2-61; celle de *S. choleræ suis* 4-61, sur *E. coli* 58161 (K 12 S exigeant la méthionine); celle de *S. miami* 4350-60 qui a le récepteur de la colicine B, sur B, 36; celle de *S. miami* 4281-61, dont la spécificité est celle de la colicine B, sur B, 36, *S. miami* 1356-63; celle de *S. wuerzburg* 1-61, sur *S. sendai* 139; celle de *S. sendai* 3666, sur Y 6 R, *S. sendai* souche internationale, 139 et Dié; celle de *S. canastel* 1-61 et 2-61, sur *S. canastel* 1-59 et 4-59, *S. sendai* souche internationale, 139, 5856-62; celle de *S. canastel* 3-61, sur *S. canastel* 1-59, 4-59, 2-62, *S. sendai* 139; celle de *S. canastel* 3-62, sur *S. canastel* 1-59, 4-59, *S. sendai* 139, 5856-62; celle de *S. montgomery* 841 (récepteur différent de ceux des colicines I et B), sur 36, Y 6 R, *S. sendai* 5856-62; celle de *S. worthington* souche internationale dont le récepteur est identique à celui de la colicine I, sur K 12 S, B (?), Y 6 R, *S. canastel* 1-61, 2-61, 3-61 et *S. worthington* 6167-63; celle de *S. worthington* 5794-62, sur *S. sendai* 5856-62; celle de *S. worthington* 1882-63, sur *S. worthington* 710-62, 15-63 et 6167-63; celle de *S. yolo*, sur *S. sendai* 139; celle de *S. roan*, sur *S. choleræ suis* souche internationale; celle de *S. bunnik*, sur *S. sendai* 5856-62; celle de *S. treforest*, sur *S. sendai* 5856-62; et celle de *S. djakarta*, sur *S. choleræ suis* souche internationale. En dehors des souches détectrices des colicines et de certaines *Salmonella*, ces bactériocines n'exercent donc aucune action sur les souches

révélatrices des bactériocines des *Arizona* (cultures d'*Arizona*), des *Klebsiella*, des *Aerobacter* et des *Serratia*.

De tous ces résultats, il ressort que les bactériocines des *Salmoneall*, dont nous avons pu définir la spécificité d'action ont des récepteurs identiques à ceux des colicines I, B ou E, ce qui confirme les données des autres auteurs [(1), (4), (5), (6)]; cette constatation et d'autres considérations (immunité des facteurs colicinogènes, sensibilité à la chaleur, etc.) semblent indiquer une parenté entre les colicines et les bactériocines des *Salmonella*. Toutefois, ces dernières ne sont pas identiques aux colicines *sensu stricto* : en effet :

*a*. Les colicines agissent habituellement sur les quatre souches détectrices K 12 S, B, 36 et Y 6 R, quoique à des degrés divers selon leur type, mais la culture de K 12 S révèle toujours par une inhibition indiscutable, la présence d'une colicine; or nous venons de constater qu'à l'exception de celles produites par les cultures de *S. typhi*, les bactériocines des *Salmonella* ne sont actives que sur trois, deux, une de ces cultures; assez souvent elles sont même inactives sur ces quatre cultures; d'autre part, il arrive parfois que la culture de K 12 S ne soit pas sensible à ces antibiotiques.

*b*. Celles qui ont le récepteur des colicines E, I ou B présentent un spectre différent de celui de la colicine correspondante; voici deux exemples qui illustrent ce fait : 1° les 25 souches de *S. typhi murium* qui élaborent des bactériocines ayant le récepteur de la colicine I sont actives sur K 12 S, B et Y 6 R, mais non sur la souche d'*E. coli* 36 qui est pourtant sensible à la colicine I; 2° les bactériocines synthétisées par *S. typhi* (lysotypes 36 et 40) ont la même spécificité que la colicine B, mais elle diffère de celle-ci par leur spectre d'activité : elles n'agissent pas sur les souches de *S. canastel* (1-61, 2-59, 4-59) et de *S. paratyphi* B (B 63.1349) qui sont sensibles à la colicine B, alors qu'elles inhibent la souche 5856-61 de *S. sendai*, qui résiste à la colicine B.

*c*. Contrairement aux colicines, certaines de ces bactériocines n'agissent que sur des *Salmonella*; c'est la raison pour laquelle l'emploi conjugué de souches de *Salmonella* et d'*E. coli* comme cultures détectrices nous a permis de trouver une proportion plus élevée de souches bactériocinogènes parmi les *Salmonella* que Vassiliadis et coll. (5) qui ne se sont servi dans leurs expériences que des seules souches d'*E. coli* révélatrices des colicines (5 % au lieu de 2,6 %); en outre, c'est pourquoi nous n'avons pu identifier certaines de nos bactériocines, car nous ne disposons pas de mutants de ces *Salmonella* qui résistent spécifiquement aux diverses colicines types (*S. sendai* est d'ailleurs extrêmement peu sensible aux colicines habituellement actives sur les *Salmonella*).

Les bactériocines des *Salmonella* se séparent donc des colicines et des autres entérobactériocines, puisque les souches révélatrices de ces dernières ne sont pas sensibles aux bactériocines des *Salmonella*. Elles forment une nouvelle famille bien individualisée de bactériocines.

3. *Comparaison des spectres d'activité des bactériocines des* Salmonella *et de celles des* Arizona. — Nous n'avons pas trouvé de souches de *Salmonella* sensibles à toutes les bactériocines de ce genre : en effet, les souches nos 1-61, 2-61, 3-62 de *S. canastel* ne sont inhibées que par les bactériocines de *S. typhi murium*, de *S. worthington* et de *S. canastel*; d'autre part, si certaines souches de *S. sendai* (5856-62, 139, souche internationale) sont sensibles à un grand nombre des *Salmonella* que nous avons étudiées, elles ne sont pas inhibées par les bactériocines de *S. miami* et de certaines *S. typhi murium*. Fait curieux : toutes les bactériocines des *Arizona* sont très actives sur ces mêmes souches de *S. canastel* ou de *S. sendai*, alors que nous n'avons pas rencontré de souche d'*Arizona* qui soit sensible à un nombre aussi grand de leurs propres bactériocines. Les bactériocines des *Arizona* se comportent donc à l'égard des *Salmonella* comme les bactériocines des *Salmonella* elles-mêmes, puisqu'elles ont des souches révélatrices communes. Cette constatation indique la parenté très étroite qui existe entre les bactéries qui produisent ces bactériocines. Or, on sait que les souches révélatrices des bactériocines d'une même famille appartiennent toujours au même genre que celui des bactéries productrices et non à d'autres genres; bien que la notion de genre soit de nos jours mal précisée, il ne nous paraît donc pas logique de séparer les *Arizona* des *Salmonella*. Toutefois, comme les bactériocines des *Salmonella* ne sont pas actives sur les souches d'*Arizona* sensibles aux bactériocines de ce groupe, il conviendrait, à notre avis, de ne pas inclure les *Arizona* parmi les *Salmonella* des sous-genres I et II et de les classer dans un groupe à part, un sous-genre III par exemple, comme l'a déjà proposé Kauffmann [12] d'après la nature des antigènes de ces bactéries.

(*) Séance du 13 avril 1964.

[1] P. Fredericq, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 298.
[2] Y. Hamon, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 193.
[3] J. Papavassiliou et V. Samaraki-Lyberopoulou, *Acta Microb. Hellen.*, 2, 1957, p. 325.
[4] J. Papavassiliou, *Ann. Soc. Belg. Med. Trop.*, 40, 1960, p. 329.
[5] P. Vassiliadis, J. Papavassiliou, A. Glaudot et P. Sartiaux, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 926.
[6] H. Ozeki, B. A. D. Stocker et H. A. Milne, *in* H. Ozeki, *Colicinogeny in* Salmonella *genetics and other studies* (*Thesis for Ph. D. Degree*, University of London, 1960).
[7] Y. Hamon et Y. Péron, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 309.
[8] Ces souches nous ont été fournies par notre collègue M. Le Minor de l'Institut Pasteur, par M. Kauffmann du Staten Seruminstitut de Copenhague, M. Kampelmacher du Rijks Instituut voor de Volksgesondheid d'Utrecht et M. Ewing du Communicable Disease Center, Public Health Service, Atlanta.
[9] P. Fredericq, *Erg. Mikrob. Immun. Exp. Ther.*, 27, 1963, p. 114.
[10] Y. Hamon et P. Nicolle, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2690.
[11] P. Nicolle, J. Prunet et G. Diverneau, *Rev. Hyg. Med. Soc.*, 12, 1964, p. 7.
[12] F. Kauffmann, *Acta Path. Microb. Scand.*, 54, 1962, p. 173.

(*Institut Pasteur de Paris, Service des Bactériophages.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur une action inhibitrice de composés organiques et d'un hydroxyde d'aluminium vis-à-vis des effets fibrogènes du quartz.* Note (*) de MM. **Albert Policard**, Membre de l'Académie, **Maurice Letort**, **Jean Charbonnier**, **André Collet**, Mme **Henriette Daniel-Moussard** et M. **Jean-Charles Martin**.

L'addition de composés organiques d'aluminium (chlorhydroxyallantoïnates, dihydroxyallantoïnates, salicylates basiques, lactates, acétotartrates) a diminué d'une façon accentuée la capacité fibrogène de poussière de quartz expérimentalement utilisée en tests péritonéaux ou intratrachéaux chez le Rat.

Des travaux expérimentaux, précédemment rapportés, nous ont permis d'établir l'existence du pouvoir protecteur important d'hydroxydes naturels d'aluminium vis-à-vis de la production de fibrose collagène par le quartz [(1), (2)]. En vue de mettre éventuellement à profit ce pouvoir protecteur en matière de prévention, dans les industries minières par exemple, nous avons examiné les effets de composés organiques de l'aluminium qui seraient plus aisés à mettre en œuvre.

F. J. Strecker [(3), (4)] avait utilisé du tri-isobutyl-aluminium pour recouvrir des particules de quartz, avant leur injection chez l'animal. Il se fixe ainsi une couche de AlO (OH) sur le quartz dont on supprime la nocivité pendant des périodes de temps qui n'excèdent pas douze mois. La dégradation, puis la disparition de la couche protectrice restituent au quartz sa nocivité primitive.

Nous avons cherché d'autres catégories de composés organiques de l'aluminium, solubles ou peu solubles dans l'eau, et avons examiné leur pouvoir protecteur éventuel à l'aide des tests quantitatifs, péritonéaux ou intratrachéaux. Dans ces conditions, le sel d'aluminium est ajouté à la suspension de quartz immédiatement avant son introduction dans la cavité abdominale ou les poumons du Rat.

Les tableaux I et II rassemblent les résultats obtenus à l'aide de ces tests. Les dosages chimiques du collagène formé sont complétés par des examens histopathologiques des lésions péritonéales ou pulmonaires.

Nous avons tout d'abord employé un mélange de chlorhydroxyallantoïnate et de dihydroxyallantoïnate d'aluminium additionné d'un excipient inerte, mélange que nous appellerons composé UL, dont la teneur en aluminium, exprimée en $Al_2O_3$, est de 4 % après conditionnement à 3 μ. Pour le test péritonéal, 20 mg de ce composé à l'état solide sont ajoutés à 75 mg de quartz et, pour les tests intratrachéaux, ces doses sont de 30 mg de quartz et 8 mg de composé UL. Dans les deux cas, la proportion d'alumine (comptée en $Al_2O_3$) est de 1 % de la quantité de quartz utilisé.

Suivant ces deux tests, après des délais d'évolution respectifs de trois semaines et de trois mois, l'inhibition des lésions habituelles du quartz est à peu près complète. Les poumons traités ne renferment, outre le collagène de constitution, que 3,6 mg de collagène formé contre 86,4 mg pour les témoins n'ayant reçu que du quartz. Le rapport du collagène synthétisé au quartz présent dans les lésions, indice de la nocivité intrinsèque des poussières injectées, s'élève à 3,81 pour les témoins et à 0,25 pour les animaux traités par les allantoïnates d'aluminium. L'examen des coupes histologiques confirme entièrement ces résultats en montrant de simples dépôts de poussières inertes qui parsèment un parenchyme pulmonaire intact; au contraire, chez les témoins, ce tissu est envahi par de volumineux nodules fibreux.

Par la suite, chacun des composants aluminiques du mélange UL a été expérimenté séparément, par test péritonéal. A cet effet, les doses de chlorhydroxyallantoïnate d'aluminium, produit soluble dans l'eau et de dihydroxyallantoïnate, produit peu soluble dans l'eau correspondaient à 1 % d'alumine (exprimée en $Al_2O_3$) par rapport au quartz, comme précédemment. Dans ces expériences, ainsi que dans d'autres que nous rapportons ci-après, nous avons constaté que la quantité de quartz retenue dans les lésions est plus faible chez les animaux traités par les mélanges que chez ceux traités seulement par le quartz. De toute façon, l'indice de nocivité est toujours déterminé par le rapport du collagène formé à la quantité de quartz restante dans les lésions. Il est fortement réduit, ainsi que le montre le tableau I, par l'addition d'allantoïnates.

Nous avons étendu ces expériences aux sels organiques d'aluminium suivants : le salicylate basique, l'acétotartrate, tous deux peu solubles dans l'eau; le lactate qui est soluble dans l'eau.

Le salicylate basique se révèle nettement inhibiteur aussi bien par test péritonéal que par test intratrachéal. L'acétotartrate et le lactate, qui n'ont été soumis qu'au test péritonéal, ne réduisent que partiellement le pouvoir fibrosant du quartz.

Enfin, nous avons eu recours à un hydroxyde d'aluminium. Il a été préparé de façon que sa suspension ne sédimente pas sous l'action d'une centrifugation faite à 5 500 g pendant 10 mn. Nous confirmons avec ce dernier composé, à la durée du test près, les recherches antérieures de Dworski [5] effectuées avec un « hydroxyde d'aluminium colloïdal » qui possède un pouvoir protecteur considérable, encore apparent après douze mois d'évolution.

En utilisant le chlorure d'aluminium en milieu aqueux à 1 % sous forme d'aérosol, W. T. Ulmer [6] aurait obtenu une protection importante contre l'action fibrosante d'un mélange charbon-quartz (60-40 %).

Ainsi, toute une série de composés organiques de l'aluminium, comme les hydroxydes d'aluminium naturels eux-mêmes, possèdent une capacité

d'inhiber à peu près complètement les effets fibrosants de particules de quartz administrées expérimentalement, par voie péritonéale ou trachéale.

Quant à la durée de l'effet protecteur, nous ne pouvons apporter, dans l'état actuel de notre expérimentation, aucun renseignement pour des délais d'évolution supérieurs à trois mois. Toutefois, après ce délai, l'examen des lésions ne laisse pas prévoir une reprise du pouvoir fibrosant du quartz.

Il faut noter que les composés d'aluminium même solubles sont sans efficacité lorsqu'ils sont administrés en injections sous-cutanées.

Comme dans le cas de la protection par la diatomite ([7]), il est probable que ces substances protectrices doivent être incluses dans la même cellule ou du moins être mélangées à la suspension de quartz avant injection.

TABLEAU I.

| Poussières (mg) injectées en test péritonéal (évolution trois semaines). | Poids (mg) de collagène par épiploon (*). | Poids (mg) de quartz par épiploon. | $\frac{\text{Collagène}}{\text{Quartz}}$. |
|---|---|---|---|
| Quartz (75) | 56,1 | 21,9 | 2,56 |
| » + composé UL (75-20) | 5,8 | 16,2 | 0,36 |
| Quartz (75) | 63,2 | 22,3 | 2,83 |
| » + chlorhydroxyallantoïnate Al (75-2,45) | 7,0 | 7,8 | 0,90 |
| Quartz (75) | 62,3 | 30,8 | 2,02 |
| » + dihydroxyallantoïnate Al (75-3,4) | 14,7 | 20,8 | 0,71 |
| Quartz (75) | 43,8 | 18,4 | 2,38 |
| » + salicylate basique Al (75-20) | 6,6 | 7,5 | 0,89 |
| Quartz (75) | 86,2 | 22,5 | 3,83 |
| » + lactate Al (75-4,6) | 10,8 | 6,7 | 1,61 |
| » + acétotartrate Al (75-9,4) | 11,6 | 7,1 | 1,63 |
| » + hydroxyde Al (75-1,6) | 5,7 | 7,5 | 0,77 |

(*) Le poids de collagène d'un épiploon normal est compris entre 1 et 2 mg.

TABLEAU II.

| Poussières (mg) injectées en test pulmonaire (évolution trois mois). | Nombre de rats à la fin de l'expérience. | Poids (g) moyen des poumons frais (*). | Poids (mg) de collagène formé par poumon (**). | Poids (mg) de quartz dosé par poumon. | $\frac{\text{Collagène formé}}{\text{Quartz}}$. |
|---|---|---|---|---|---|
| Quartz (30) | 18/20 | 4,92 | 86,4 | 22,7 | 3,81 |
| » + composé UL (30-8) | 21/21 | 1,92 | 3,6 | 14,4 | 0,25 |
| Quartz (30) | 9/20 | 6,43 | 135,0 | 14,0 | 9,64 |
| » + salicylate basique Al (30-8) | 20/20 | 2,41 | 21,2 | 16,8 | 1,26 |

(*) Le poids moyen du poumon de Rat normal est d'environ 1,15 g. Le poids moyen des poumons frais traités traduit l'importance des lésions provoquées par les poussières.

(**) Le collagène formé par les poussières s'obtient en soustrayant du collagène total dosé par le poumon, le collagène normalement présent dans le poumon chez un rat du même poids, soit par exemple 24 mg pour un rat de 200 g.

En dehors de l'hypothèse faite à propos de l'action protectrice des hydrates d'aluminium naturels [1], nous ne pouvons fournir pour l'instant, à ce sujet, aucune autre explication. Toutefois, des essais préliminaires montrent que du quartz, traité *in vitro* par une solution de chlorhydroxy-allantoïnate d'aluminium, n'exerce plus, *in vivo* et pendant trois semaines, qu'un pouvoir fibrosant très réduit. L'intervention du cytoplasme vivant ne paraîtrait donc pas nécessaire. Toutefois, la présence simultanée dans la même cellule du quartz et de son antidote peut assurer la durée de l'action.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) A. Policard, M. Letort, J. Charbonnier, A. Collet, H. Daniel-Moussard et J. C. Martin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3390.

(2) A. Policard, M. Letort, J. Charbonnier, A. Collet, H. Daniel-Moussard et J. C. Martin, *Recherches expérimentales sur l'action de poussières inhibitrices de la fibrose par quartz* (*C. R. Journées Franç. Pathol. Minière*, Paris, octobre 1962, p. 251-257, éd. Charbonnages de France).

(3) F. J. Strecker, *Beitr. Silikoseforsch. Grundfragen Silikoseforsch.*, 4, 1960, p. 121-153.

(4) F. J. Strecker, *Fortschritte der Staublungenforschung*, 1963, p. 433-439.

(5) M. Dworski, *Arch. Industr. Health.*, 12, 1955, p. 229-246.

(6) W. T. Ulmer, *Industr. Med. and Surgery*, 33, 1964, p. 52-56.

(7) A. Policard, M. Letort, J. Charbonnier, A. Collet, H. Daniel-Moussard et J. C. Martin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2493.

*(Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, Paris et Verneuil-en-Halatte (Oise).*

CANCÉROLOGIE. — *Croissance sélective en gélose de cellules de Hamster transformées par le virus du polyome* (1). Note (*) de MM. **Luc Montagnier** et **Ian Macpherson**, présentée par M. Robert Courrier.

La transformation des cellules de la lignée BHK 21/13 par le virus du polyome leur confère la propriété de former des colonies dans un milieu nutritif gélifié par de la gélose. Un test hautement sensible du pouvoir transformant du virus peut être basé sur cette propriété.

La lignée continue de fibroblastes de Hamster syrien BHK 21/13 présente, après infection par le virus du polyome, un phénomène de transformation ainsi caractérisé : lorsqu'un faible nombre de cellules infectées est mis en culture sur verre à l'état dispersé, une fraction (jusqu'à 5 %) produit des colonies de cellules se multipliant sans orientation particulière, ce qui les distingue des colonies produites par la fraction non transformée, où les cellules tendent à se multiplier parallèlement les unes aux autres [(2), (3), (4)]. Les cellules transformées *in vitro* ont une transplantabilité accrue *in vivo* (3).

Sanders et Burford (5) ont récemment décrit un variant ascitique d'un clone de cellules transformées ayant la remarquable propriété de former des colonies dans un milieu gélifié par de la gélose. Il sera montré ici que, si la concentration en gélose est suffisamment abaissée, les cellules nouvellement transformées après infection aussi bien que des clones établis de cellules transformées présentent également cette propriété, en l'absence de toute adaptation secondaire; les fibroblastes non transformés ne forment pas de colonies dans les mêmes conditions, mis à part de rares mutants spontanés. L'isolement et les caractères de l'un de ces mutants seront décrits ultérieurement (6).

*Méthodes.* — Les cellules BHK 21/13 sont d'abord cultivées sur verre en milieu ETC (2) à partir de stocks congelés; elles sont ensuite dispersées par trypsination et comptées. Le caractère monocellulaire de la suspension est vérifié.

Le virus utilisé est un mutant à petites plages semi-purifié (7), titrant $2.10^{10}$ unités formatrices de plages (u. f. p.) par centimètre cube sur cellules d'embryon de souris. L'infection des cellules suspendues à la concentration de $10^6$ par centimètre cube est effectuée selon les conditions déjà décrites (2). Les cellules sont ensuite lavées deux fois en milieu ETC et resuspendues dans le même milieu à la concentration requise.

La mise en culture en milieu ETC gélosé est faite d'après Sanders et Burford (5) avec les modifications suivantes : concentration en gélose dans la couche de support : 0,5 %; dans la couche supérieure contenant les cellules : 0,33 %. La couche de support est coulée dans des boîtes de Pétri de 55-60 mm, à raison de 7 ml par boîte. Dès que cette couche est solidifiée, on verse dessus un mélange de 1 ml de milieu gélosé à 0,5 % à 44°C et de 0,5 $cm^3$ de suspension cellulaire à la température ordinaire. Le nombre de cellules n'excède pas $5.10^3$ par boîte.

L'incubation est faite à 37°C en atmosphère humidifiée et à la tension de 5 % de $CO_2$. Les colonies sont comptées après 8 à 10 jours.

1° *Formation sélective de colonies par les cellules* BHK 21 *infectées et par différents clones de cellules transformées.* — Dans le tableau I sont comparés, pour leur capacité à former des colonies en gélose : les cellules BHK 21 non infectées, les mêmes infectées par le virus du polyome et quatre clones (Py/X, Y, 6, C), dérivés de cellules BHK 21 transformées sur verre et reconnus pour être non producteurs de virus.

TABLEAU I.

| Lignée. | Nombre de colonies (*) formées par un nombre de cellules par boîte de 5.10³. | | 5.10⁴. | | 5.10⁵. |
|---|---|---|---|---|---|
| BHK 21/13 | 0 | | 0 | | 0 |
| BHK 21/13 infectées (**) | 111 | (2,2 %) | 2 990 | (5,9 %) | TN |
| Py/X | 227 | (4,5 ») | 2 300 | (4,6 ») | TN |
| Py/Y | 275 | (5,5 ») | 4 450 | (8,9 ») | TN |
| Py/6 | 893 | (17,8 ») | TN | | TN |
| Py/C (***) | 2027 | (40,5 ») | TN | | TN |

(*) Moyenne arithmétique des résultats de quatre boîtes.
(**) 500 u.f.p./cellule.
(***) Lignée tétraploide. TN, très nombreuses colonies (non comptées).

Les cellules BHK 21 non infectées, ou la fraction des cellules infectées ne formant pas de colonies, conservent en gélose leur viabilité pour au moins dix jours; on observe parfois, à la plus forte concentration cellulaire ($5.10^5$), un début de multiplication ne dépassant pas 2 à 3 divisions.

2° *Identité entre cellules infectées formatrices de colonies et cellules transformées.* — Les colonies formées après infection (*fig.* 1 et 2) ne peuvent être différenciées morphologiquement de celles produites par les clones transformés établis. On a cependant envisagé la possibilité que les premières, ou certaines d'entre elles, proviennent de cellules dont la croissance a été stimulée passagèrement par le virus, sans transformation.

Les résultats suivants indiquent, sans exclure totalement cette possibilité, que, dans la majorité des cas, les colonies sont produites par des cellules transformées : 59 colonies formées après infection ont été prélevées au hasard dans différentes boîtes et au cours de différentes expériences

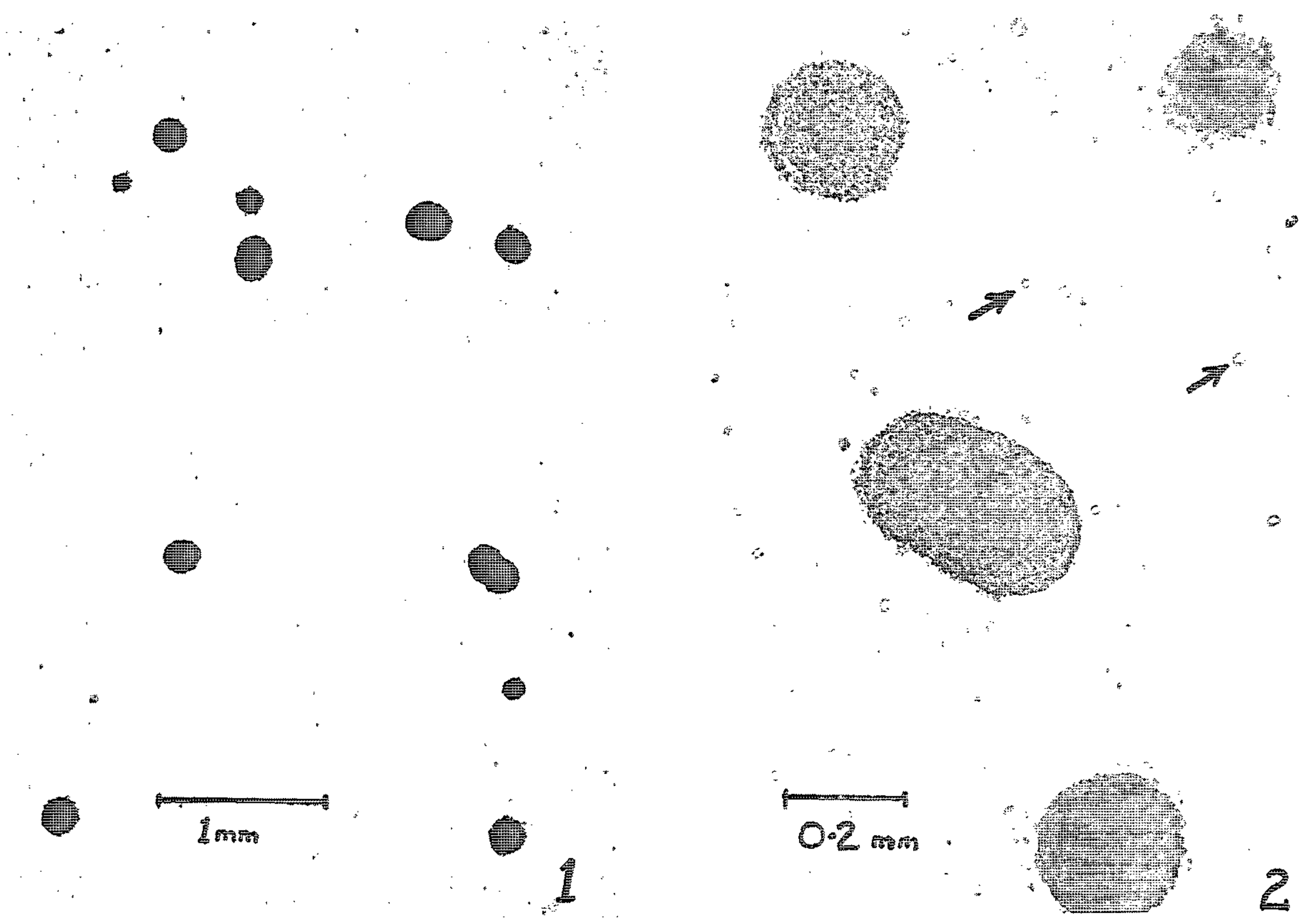
EXPLICATION DES FIGURES.

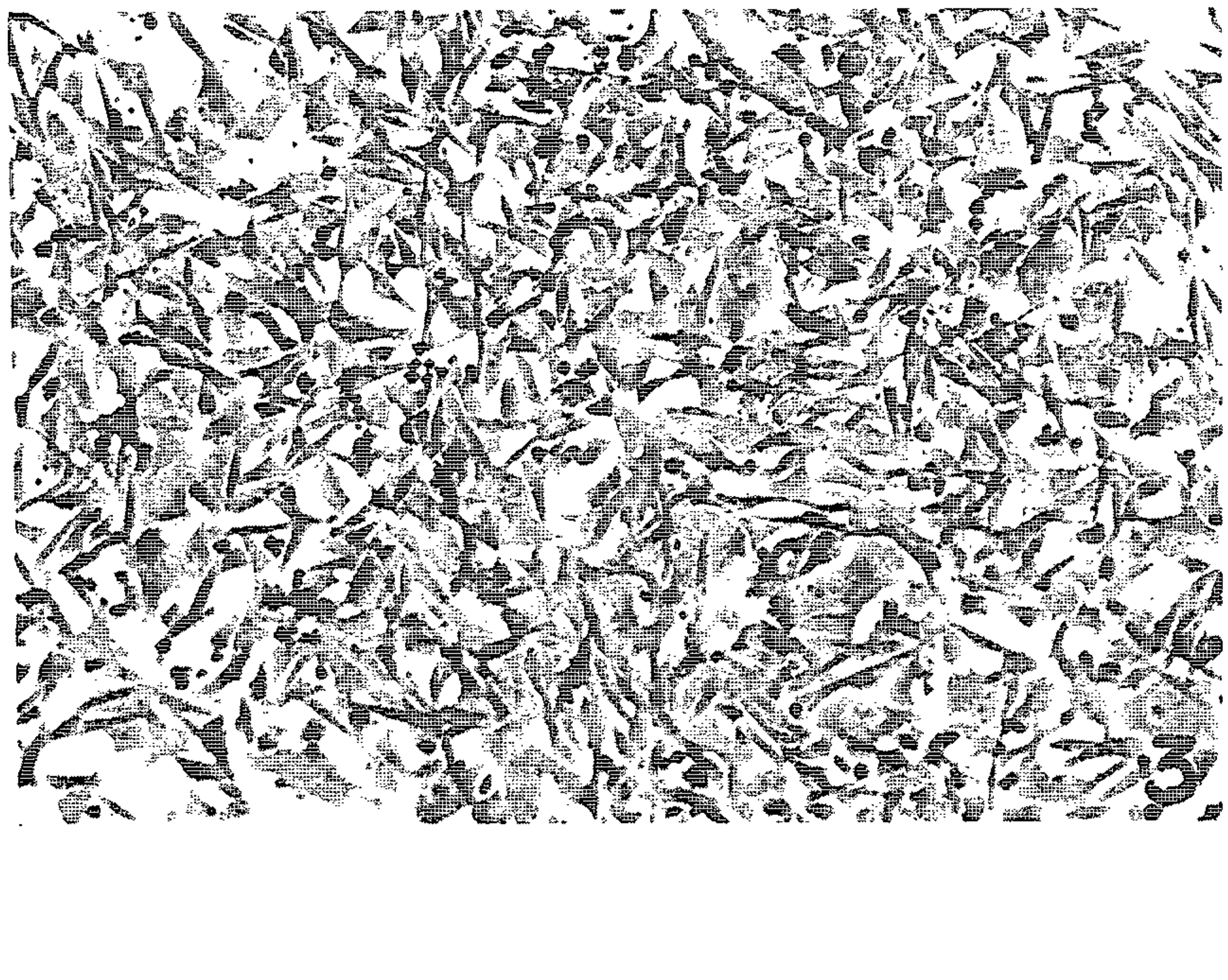
Fig. 1. — Colonies en gélose de cellules transformées produites, après 7 jours d'incubation, par des cellules BHK 21/13 infectées avec le virus du polyome ($5.10^4$ cellules, 1000 u. f. p./cellule). Préparation non fixée, non colorée.

Fig. 2. — Même préparation, à plus fort grossissement. Les flèches indiquent des cellules qui n'ont pas produit de colonies.

Fig. 3. — Culture sur verre de cellules transformées provenant d'une des colonies formées en gélose par les cellules infectées.

Préparation fixée et colorée (Leishmann). (G × 80.)


1mm
1
0·2 mm
2


3

et repiquées sur verre; 55 ont produit des cultures de cellules ayant les caractéristiques de cellules transformées (*fig.* 3). Repiquées en gélose, ces cellules ont redonné des colonies typiques, dans un pourcentage égal ou supérieur à celui des clones établis transformés. Les quatre colonies restantes ont produit sur verre des cellules apparemment non transformées. Leur nature exacte fait l'objet de recherches en cours.

3° *Sensibilité de la détection en gélose des cellules transformées.* — *a.* Des expériences de reconstitution ont montré que cinq cellules transformées avaient, en présence de $5.10^5$ cellules non transformées, la même probabilité de former des colonies en gélose qu'un nombre 10, 100 ou 1000 fois plus élevé, cette probabilité variant de 0,05 à 0,7 selon le clone transformé utilisé.

*b.* Limites de détection du pouvoir transformant du virus : Le nombre de colonies formées après infection est, dans certaines limites, une fonction linéaire de la multiplicité d'infection (tableau II) :

TABLEAU II.

| Multiplicité d'infection (u.f.p./cellule). | Nombre de colonies produites par $10^5$ cellules. |
|---|---|
| 1 | 7 |
| 10 | 74 |
| 100 | 961 |
| 1000 | 4076 |
| 2000 | 3999 |

A des multiplicités supérieures à 500 u. f. p., le nombre de colonies n'augmente plus. L'étude de l'effet de la dose de virus sur le nombre de transformations sur verre avait abouti à des résultats similaires ([4]).

Enfin, les résultats exprimés suggèrent qu'il est possible de détecter des transformations à des multiplicités inférieures à 1 u. f. p. par cellule.

*En conclusion*, la propriété sélective de croissance en gélose des cellules BHK 21 transformées est utilisable pour déterminer avec sensibilité le pouvoir transformant du virus du polyome. Son application à la détection du pouvoir transformant du DNA extrait du virus est l'objet de recherches en cours.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Travail effectué à la Medical Research Council Experimental Virus Research Unit University of Glasgow (Scotland).

(2) M. STOKER et I. MACPHERSON, *Virology*, 14, 1961, p. 359.
(3) I. MACPHERSON et M. STOKER, *Virology*, 16, 1962, p. 147.
(4) M. STOKER et P. ABEL, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 375.
(5) F. K. SANDERS et B. O. BURFORD, *Nature*, 201, 1964, p. 786.
(6) L. MONTAGNIER, I. MACPHERSON et O. G. JARRETT (sous presse).
(7) L. V. CRAWFORD, *Virology*, 18, 1962, p. 177.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm*, *Paris*, 5e.)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 27 AVRIL 1964.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

---

## CORRESPONDANCE.

MM. **Auguste Loubatières** et **André Metz** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par la mort de M. *Louis Hackspill.*

M. **René Canivenc** adresse des remercîements pour la distinction accordée à ses travaux en 1963.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Georges Chaudron** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un volume publié par le Centre National de la Recherche Scientifique. Ce volume rend compte des Communications qui ont été présentées en décembre 1962 au 3e Colloque national sur *la chimie des hautes températures.* Il s'agissait de l'étude des *chalumeaux et fours à plasma et de leurs applications.*

La lecture des différentes Communications montrera que ces nouvelles techniques qui permettent d'atteindre pratiquement des températures extrêmement élevées, 20 000° par exemple, sont entrées dans la voie des applications. Un point très important a été envisagé : celui de la mesure de ces hautes températures.

D'autre part, la Commission de chimie des hautes températures et des réfractaires du Centre national de la recherche scientifique a pris l'initiative de créer un nouveau journal édité par la maison Masson : *Revue des hautes températures et des réfractaires.* En effet, l'École française sur la physique et la chimie des hautes températures a publié au cours des dix dernières années des recherches importantes, mais ces travaux se sont trouvés dispersés dans de nombreuses revues et cela a nui certainement à leur diffusion en France et à l'étranger.

Dans cette revue, dont je présente le premier numéro, on s'efforcera de réunir les publications les plus importantes des diverses branches de la science et de la technique des hautes températures.

Dans ce premier numéro un hommage a été rendu à la mémoire de notre confrère Paul Lebeau qui fut pendant de longues années président du Comité des hautes températures, et à qui l'on doit de grandes réalisations dans ce domaine.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Georges Bouligand**, un volume de M. Maurice Meigne intitulé : *Recherches sur une logique de la pensée créatrice en mathématiques*, dont il a écrit la *préface*;

— par **Sir Gavin de Beer**, *La génétique au service de la Préhistoire*, in *Antiquités Nationales et internationales*;

— par M. **Henri Hermann**, *Les phéochromocytomes*, par René Mornex et lui-même.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Robert Courrier** :

— Conférence donnée au Palais de la découverte le 7 décembre 1963 (n° D 95), par Jean Théodoridès : *Casimir Davaine et les débuts de la bactériologie médicale*;

— *Sciences et Avenir : La Science dans la Société : recherche, technique, développement, politique, financement, formation, information*, n° 207 contenant une interview de MM. Francis Perrin, Louis Armand et Jean Rostand.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées multicopiées de la Correspondance :

1° Compléments de Notes parues dans les *Comptes rendus : Anatomie et ontogénie de quelques plantules d'*Impatiens scabrida *D. C.*, par Janine Berthelot (¹). *Compléments relatifs à la connaissance des stéréomes. 1. Étude des tissus de soutien de la feuille de l'Olivier :* Olea europea *L.* (*Oléacées*), par Jean-Claude Roland (²). *Organographie de la capsule du* Datura stramonium *L.*, par Gérard Raud (³).

2° Conférence donnée au Palais de la Découverte le 18 janvier 1964 (n° A 300), par Jacques Pochon : *Microflore, sol et végétation.*

3° Publications du Séminaire de Géométrie de l'Université de Neuchâtel : *Quelques propositions concernant les systèmes déterminants d'ensembles de points d'un espace ponctuel quelconque. Les systèmes déterminants réguliers. Quelques propriétés des constituantes des ensembles de Souslin linéaires et de leurs complémentaires*, par Sophie Piccard.

4° *Cours de Chimie organique*, par Paul Arnaud.

(¹) Tome 253, 1961, p. 695.
(²) Tome 253, 1961, p. 2099.
(³) Tome 257, 1963, p. 1718.

5° *Diffraction, cohérence en optique*, par MAURICE FRANÇON.

6° *Éléments de logique appliquée d'après Wronski, Jevons, Solvay*, par FRÉDÉRIC GILLOT.

7° *Théorie sommaire de la distribution des biens de consommation et son application à la hiérarchie des prix et conditions*, par PAUL AVRIL.

8° *Joseph Louis Lagrange* (1736-1813), et *Erkenntnis und Irrtum : Christian Doppler*, par DIETER HERRMANN.

9° Comptes rendus de l'AIRH-Symposium, à Sendai (Japon) du 3 au 5 septembre 1962 : *La cavitation et les machines hydrauliques*, par F. NUMACHI.

10° *Grand Larousse Encyclopédique*. Tome IX.

## INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **PIERRE DANGEARD**, élu Membre non résidant le 17 février 1964 en remplacement de M. *Émile Guyénot*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **PRÉSIDENT** donne lecture du décret en date du 2 avril 1964 approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **ALFRED KASTLER**, élu membre de la Section de Physique le 2 mars 1964 en remplacement de M. *Gustave Ribaud*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le **PRÉSIDENT** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 11 avril 1964, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

## COMMISSIONS ACADÉMIQUES.

Par la majorité des suffrages, MM. **HENRI VILLAT**, **GEORGES DARRIEUS**, **JEAN LERAY** pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **GEORGES CHAMPETIER**, **PIERRE LÉPINE**, **ROBERT DEBRÉ** pour la Division des sciences chimiques et naturelles, sont élus membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de savants susceptibles d'être élus associés étrangers pour chacune des places vacantes par la mort de MM. *Théodore de Kármán* et *Ernst Gäumann*.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 25 m.

R. C.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES NOMBRES. — *Évaluations asymptotiques dans certains semi-groupes.* Note (*) de M. **Paul Rémond**, présentée par M. Paul Montel.

1. $\mathcal{S}(E^*)$ désigne un semi-groupe commutatif qui possède les propriétés suivantes :

1° Il existe dans le semi-groupe une infinité dénombrable ou un nombre fini d'éléments premiers P dont l'ensemble est noté $E^*$.

2° Tout élément A appartenant à $\mathcal{S}(E^*)$, à l'exception de l'élément neutre $e$, s'exprime d'une manière et d'une seule sous la forme

$$A\ P_1^{\alpha_1} P_2^{\alpha_2} \dots P_n^{\alpha_n},$$

$P_1, P_2, \dots, P_n$ étant des éléments de $E^*$ et $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ des entiers naturels.

$\mathcal{S}(E^*)$ est normé si l'on a défini sur cet ensemble une fonction complètement multiplicative à valeurs entières. La norme de A est notée NA.

Si $A \neq e$ :

$$NA \geqq 2; \qquad Ne = 1.$$

Nous avons étendu à un tel semi-groupe certaines des propriétés établies par H. Delange [1] dans le cas où $E^*$ désigne un ensemble régulier E de nombres premiers.

Nous dirons que le semi-groupe normé $\mathcal{S}(E^*)$ est un semi-groupe $\mathcal{O}$, si $\mathcal{R}s$ étant la partie réelle de $s$ on a, pour $\mathcal{R}s > 1$ :

$$\sum_{A \in \mathcal{S}(E^*)} \frac{1}{(NA)^s} = \frac{u(s)}{(s-1)^{\mu}},$$

avec $\mu$ strictement positif, $u(s)$ fonction holomorphe pour $\mathcal{R}s \geqq 1$, $u(s) \neq 0$ pour $\mathcal{R}s \geqq 1$.

Nous dirons que l'ensemble d'éléments premiers $E^*$ est régulier si l'on a, pour $\mathcal{R}s > 1$ :

$$\sum_{P \in E^*} \frac{1}{(NP)^s} = \mu \log \frac{1}{s-1} + r(s),$$

avec $\mu$ réel positif ou nul ($\mu$ sera appelé densité de $E^*$); $r(s)$ holomorphe pour $\mathcal{R}s \geq 1$.

Ces deux notions sont liées par le théorème :

*Pour que le semi-groupe normé $\mathcal{S}(E^*)$ soit un semi-groupe $\mathcal{D}$, il faut et il suffit que l'ensemble de ses éléments premiers $E^*$ soit régulier et de densité strictement positive.*

2. Nous appelons partition $\mathcal{T}$ dans un semi-groupe $\mathcal{S}(E^*)$ une partition possédant les propriétés suivantes :

1° Le nombre des classes est fini et strictement supérieur à 1; chaque classe contient au moins un élément premier.

2° L'ensemble des classes forme un groupe abélien fini; la multiplication des classes est compatible avec celle des éléments du semi-groupe $\mathcal{S}(E^*)$.

Une partition $\mathcal{T}'$ d'un semi-groupe $\mathcal{D}$ est une partition $\mathcal{T}$ dans laquelle l'ensemble des éléments premiers contenu dans chaque classe est régulier et de densité strictement positive.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

THÉORÈME 1. — *Dans toute partition $\mathcal{T}'$ d'un semi-groupe $\mathcal{D}$, quelles que soient les densités des ensembles d'éléments premiers contenus dans les différentes classes, il y a équirépartition asymptotique des éléments de $\mathcal{D}$ entre ces classes; c'est-à-dire que les nombres des éléments, de norme au plus égale à $x$, respectivement contenus dans les classes, sont équivalents lorsque $x$ est infiniment grand.*

THÉORÈME 2. — *Dans toute partition $\mathcal{T}'$ d'un semi-groupe $\mathcal{D}$, le nombre des éléments de la classe principale (classe unité du groupe), de norme au plus égale à $x$, indécomposables en un produit de deux éléments de la classe principale (tous deux différents de l'élément unité) est équivalent pour $x$ infini à*

$$K\frac{x(\operatorname{Log}\operatorname{Log}x)^{t-1}}{\operatorname{Log}x},$$

$t$ est un entier supérieur ou égal à 2 qui ne dépend que du groupe de composition des classes; K est une constante dépendant de ce groupe et des densités des ensembles d'éléments premiers contenus dans les classes non principales.

Le nombre des éléments premiers de la classe principale, de norme au plus égale à $x$, est négligeable devant le nombre des éléments non premiers de la classe principale indécomposables dans cette classe, lorsque $x$ est infiniment grand.

Les résultats précédents s'appliquent en particulier aux ensembles $\mathcal{S}(E^*)$, où $E^*$ désigne un ensemble régulier de densité strictement positive, soit de nombres premiers, soit d'idéaux de l'anneau des entiers d'un corps de nombres algébriques.

Du théorème 2, découle le corollaire suivant :

COROLLAIRE. — *Si* $k = 2, 4, p^\alpha, 2p^\alpha$, *p premier* $> 2$; *le nombre des entiers naturels au plus égaux à x qui sont congrus à* 1 *modulo k et qui ne sont pas le produit de deux nombres congrus à* 1 *modulo k* (*tous deux différents de* 1) *est équivalent pour x infini à*

$$\frac{\varphi[\varphi(k)]}{[\varphi(k)]^{\varphi(k)}[\varphi(k)-1]!}\,\frac{x(\mathrm{Log\,Log}\,x)^{\varphi(k)-1}}{\mathrm{Log}\,x}.$$

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) H. DELANGE, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 78, 1961, p. 1-29 et 273-304.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les points entiers d'un tétraèdre.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Pour $a$, $b$, $c$ premiers deux à deux, on donnait dans une Note précédente (¹) le nombre de points entiers du domaine $X/a + Y/b + Z/c \leq 1$, X, Y, $Z \geq 0$. A l'aide de l'algorithme d'Euclide, on remplace les nombreux termes trigonométriques que comporte la formule par quelques termes rationnels.

Soit $j$ le nombre de points entiers du tétraèdre fermé

$$(0, 0, 0)\ (a, 0, 0)\ (0, b, 0)\ (0, 0, c),$$

$i$ celui du tétraèdre ouvert et $p = j - i$ celui de sa surface. Son volume et l'aire réticulaire de sa surface sont désignés par V et S. Les axes sont orthonormés.

Dans la Note citée, on a vu que

$$p = S + 2 = \frac{1}{2}\left(\sum ab + 5\right), \qquad j = V + \frac{S}{2} + \Delta + 1, \qquad i = V - \frac{S}{2} + \Delta - 1,$$

en posant

$$\frac{\left(\sum ab + 1\right)^2 + \sum ab + abc\sum a}{12\,abc} + \alpha + \beta + \gamma = \Delta,$$

avec

$$\alpha = \sum \frac{1}{a(1-A)(1-A^{bc})},$$

A prenant successivement la valeur de chacune des racines de l'équation

$$t^{a-1} + t^{a-2} + \ldots + t + 1 = 0.$$

(Définitions analogues pour $\beta$ et $\gamma$.)

*Nous allons montrer que*

$$\alpha = \varepsilon + \frac{1}{12}\sum (-1)^k \frac{(r + r' + 1)^2 + rr' + r + r'}{rr'},$$

*où $r$, $r'$ sont successivement deux termes consécutifs quelconques de la suite* $a, r_1, r_2, \ldots, r_{m-1}, 1$ *des diviseurs dans l'algorithme d'Euclide pour la recherche du plus grand commun diviseur de $bc$ et de $a$; $\varepsilon$ est égal à 1 ou à 0 suivant que la suite a un nombre pair ou impair de termes, et $(-1)^k$ indique que les termes de $\alpha$ sont alternativement négatifs et positifs.* On convient que $\alpha = 0$ si $a = 1$, car, la suite ne comportant alors qu'un seul terme, la règle n'a plus de sens. (Si $bc < a$, on considère encore $a$ comme premier terme de la suite, quoique dans ce cas il ne serve pas effectivement de diviseur).

Considérons le système diophantien

$$aX + r_1Y + Z = n, \qquad X, Y, Z \geq 0.$$

Le nombre $N_n$ de ses solutions a pour fraction génératrice

$$\sum N_n t^n = \frac{1}{(1-t^a)(1-t^{r_1})(1-t)}$$
$$= \frac{\mathfrak{A}}{(1-t)^3} + \frac{\mathfrak{A}'}{(1-t)^2} + \frac{\mathfrak{A}''}{1-t} + \sum \frac{\mathfrak{B}_A}{1-At} + \sum \frac{\mathfrak{C}_{R_1}}{1-R_1 t},$$

A et $R_1$ désignant les racines, autres que 1, de $1-t^a=0$ et de $1-t^{r_1}=0$. Donc

$$N_n = f(n) + \sum \mathfrak{B}_A A^n + \sum \mathfrak{C}_{R_1} R_1^n,$$

dont le polynome $f(n)$, provenant du pôle 1, a pour terme constant

$$F(a, r_1) = \frac{(a+r_1+1)^2 + ar_1 + a + r_1}{12 a r_1}.$$

Pour $n=0$, la relation devient

$$1 = F(a, r_1) + \sum \mathfrak{B}_A + \sum \mathfrak{C}_{R_1} = F(a, r_1) + \alpha + \sum \mathfrak{C}_{R_1}, \tag{1}$$

car

$$\mathfrak{B}_A = \frac{1}{a(1-A)(1-A^{r_1})} = \frac{1}{a(1-A)(1-A^{bc})}.$$

Le système $r_1 X + r_2 Y + Z = n$, X, Y, Z $\geqq 0$ donne à son tour

$$1 = F(r_1, r_2) + \sum \mathfrak{C}_{R_1} + \sum \mathfrak{C}_{R_2}. \tag{2}$$

Puis $r_2 X + r_3 Y + Z = n$, X, Y, Z $\geqq 0$ fournit

$$1 = F(r_2, r_3) + \sum \mathfrak{C}_{R_2} + \sum \mathfrak{C}_{R_3} \tag{3}$$

et ainsi de suite. Le dernier système à considérer est

$$r_{m-1} X + Y + Z = n, \qquad X, Y, Z \geqq 0.$$

Il donne

$$1 = F(r_{m-1}, 1) + \sum \mathfrak{C}_{R_m}. \tag{m}$$

En ajoutant membre à membre les égalités (1), (2), ... ($m$), multipliées alternativement par (+ 1) et par (— 1), on trouve l'expression annoncée de $\alpha$.

*Remarque.* — Si la somme de $1/4 \sum (1/a) + (1/12\, abc)$ et des termes $\sum (-1)^k [(rr'+r+r')/12\, rr']$ de $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ est inférieure à $1/2$ (et l'on voit facilement que *cela est en général le cas*), on a (en désignant par $\| \ \|$ l'entier le plus voisin)

$$j = \left\| V + \frac{S}{2} + \Delta' + 1 \right\|,$$

avec

$$\Delta' = \frac{1}{4} \sum a + \frac{1}{12} \sum \frac{ab}{c} + \frac{1}{12} \sum (-1)^k \frac{(r+r'+1)^2}{rr'} + \varepsilon + \varepsilon' + \varepsilon'',$$

où il suffit de calculer chaque terme à 0,01 près.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3945.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Utilisation des facteurs hyperfinis dans la théorie des* $C^*$*-algèbres.* Note (*) de M. **Jacques Dixmier**, présentée par M. Gaston Julia.

En utilisant une construction de J. Glimm, on montre qu'une C*-algèbre séparable non de type I possède une représentation dont le commutant est un facteur hyperfini continu. Applications.

Lemme 1. — *Soit* A *un facteur dans un espace hilbertien* H. *S'il existe un projecteur* $F \in A$ *tel que* $A_F$ *soit hyperfini continu, il existe un projecteur* $F' \in A'$ *tel que* $A'_{F'}$ *soit hyperfini continu.*

Soit $\xi \in H$ tel que $F\xi = \xi$, $\xi \neq 0$. Soient $E = E_\xi^{A'}$, $E' = E_\xi^{A}$ les projecteurs cycliques correspondants de A et A'. On a $E \neq 0$, $E' \neq 0$, $E \leq F$, donc $A_E = (A_F)_E$ est un facteur hyperfini continu. Soit G le projecteur EE'. Alors $B = (A_E)_G$ est isomorphe à $A_E$, donc est un facteur hyperfini continu, $(A'_{E'})_G$ est le commutant B' de B et est isomorphe à $A'_{E'}$, et B, B' admettent $\xi$ comme élément totalisateur et séparateur [*cf.* ([2]), p. 242, lemme 1]. D'après [([2]), p. 235, th. 5], B est standard. Donc B' est anti-isomorphe à B et, par suite, hyperfini continu. Donc $A'_{E'}$ est hyperfini continu et l'on peut prendre $F' = E'$ dans le lemme 1.

Théorème 1. — *Soit* $\mathfrak{A}$ *une* $C^*$*-algèbre séparable non de type* I.

(i) *Il existe une représentation* $\pi$ *de* $\mathfrak{A}$ *dans un espace hilbertien séparable telle que* $\pi(\mathfrak{A})'$ *soit un facteur hyperfini continu.*

(ii) *Si* $\mathfrak{A}$ *est primitive* NGCR, *on peut imposer de plus à* $\pi$ *d'être fidèle.*

Passant au quotient par le plus grand idéal GCR de $\mathfrak{A}$, on peut supposer, dans (i) comme dans (ii), que $\mathfrak{A}$ est NGCR.

Reprenons alors la démonstration de [([5]), $(b\,1) \Rightarrow (b\,2)$, p. 587]. Glimm construit une représentation $\varphi$ de $\mathfrak{A}$ dans un espace hilbertien séparable H, un projecteur F dans H, des sous-espaces vectoriels $\mathfrak{M}(1)$, $\mathfrak{M}(2)$, ... de $\mathfrak{A}$, avec les propriétés suivantes : $\varphi$ est factorielle, F appartient à l'algèbre de von Neumann A engendrée par $\varphi(\mathfrak{A})$, $A_F$ est un facteur fini, $\varphi(\mathfrak{M}(n))$ laisse stable F(H), $\varphi(\mathfrak{M}(1) \cup \mathfrak{M}(2) \cup \ldots)F$ est dense au sens de la norme dans $F\varphi(\mathfrak{A})F$, $\varphi(\mathfrak{M}(n))F$ est isomorphe à l'algèbre des matrices complexes à $2^n$ lignes et $2^n$ colonnes, et les $\varphi(\mathfrak{M}(n))F$ vont en croissant avec $n$. Il résulte de là que $A_F$ est l'algèbre de von Neumann engendrée par les restrictions des $\varphi(\mathfrak{M}(n))F$ à F(H), donc est un facteur hyperfini continu. D'après le lemme 1, il existe un projecteur $F' \in A'$ tel que $A'_{F'}$ soit hyperfini continu. Posant $\pi(x) = \varphi(x) \mid F'(H)$ pour tout $x \in \mathfrak{A}$, on a prouvé (i).

Supposons de plus $\mathfrak{A}$ primitive. Il existe une suite $I_1, I_2, \ldots$ d'idéaux bilatères fermés non nuls décroissants de $\mathfrak{A}$ telle que tout idéal primitif non nul de $\mathfrak{A}$ contienne l'un des $I_n$ [([3]), lemme 15]. Si $\mathfrak{A}$ est réalisée comme $C^*$-algèbre irréductible dans un espace hilbertien, on sait que chaque $I_n$

est irréductible. Ceci permet, dans la démonstration du lemme 4 de ([5]), de choisir l'élément $C_0$ de la page 578 dans $I_{n+1}$, d'où $V(a_1, \ldots, a_{n+1}) \in I_{n+1}$. On peut donc supposer, avec les notations de ([5]), que $V(O_n) \in I_n$ pour tout $n$. La représentation $\varphi$ envisagée plus haut est telle que $V(O_n) \notin \operatorname{Ker} \varphi$ [ceci est remarqué pour $V(O_2)$, p. 587 de ([5])]. Donc $\operatorname{Ker} \varphi$, qui est un idéal primitif [([3]), cor. 3 du th. 2], ne contient aucun des $I_n$. Par suite, $\operatorname{Ker} \varphi = 0$, donc $\operatorname{Ker} \pi = \operatorname{Ker} \varphi = 0$. D'où (ii).

Soient A une C*-algèbre séparable, $\rho$ une représentation irréductible de A dans un espace hilbertien H, C l'ensemble des opérateurs compacts dans H. Rappelons qu'on a $\rho(A) \supset C$ ou $\rho(A) \cap C = 0$. Si $\rho(A) \supset C$, toute représentation irréductible de A de même noyau que $\rho$ est équivalente à $\rho$; si $\rho(A) \cap C = 0$, on sait [([3]), th. 4] qu'il existe une représentation de A de même noyau que $\rho$ et non équivalente à $\rho$; plus précisément :

COROLLAIRE 1. — *Si $\rho(A) \cap C = 0$, il existe dans $\hat{A}$ muni de la structure borélienne de Mackey une partie borélienne standard Z ayant la puissance du continu, telle que tout élément de Z ait même noyau que $\rho$.*

Passant au quotient par $\operatorname{Ker} \rho$, on peut supposer $\rho$ fidèle. Alors A est primitive NGCR. Il existe une représentation fidèle $\pi$ de A dans un espace hilbertien séparable H telle que $\pi(A)'$ soit un facteur hyperfini continu (th. 1). Il existe dans $\pi(A)'$ une sous-algèbre de von Neumann commutative maximale B qui est simple [([10]), déf. 2.1 et th. 5.1]. La donnée de B définit des désintégrations

$$H = \int_Z^{\oplus} H_\zeta \, d\mu(\zeta), \qquad \pi = \int_Z^{\oplus} \pi_\zeta \, d\mu(\zeta),$$

où Z est un espace borélien standard, $\mu$ une mesure positive sur Z, et où le complémentaire de tout ensemble $\mu$-négligeable de Z a la puissance du continu. Comme B est simple, on peut supposer que les $\pi_\zeta$ sont deux à deux inéquivalentes. D'après le raisonnement de [([3]), remarque de la p. 100], les $\pi_\zeta$ ont presque toutes le même noyau que $\pi$, d'où le corollaire.

COROLLAIRE 2. — *Soit A une C*-algèbre séparable non de type I, n un entier $> 0$. Il existe dans le spectre $\hat{A}$ muni de la structure borélienne de Mackey n mesures positives non nulles $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ portées par des ensembles boréliens standard deux à deux disjoints, telles que les représentations $\int_{\hat{A}}^{\oplus} \zeta \, d\mu_i(\zeta)$ de A soient toutes équivalentes.*

D'après le théorème 1, on peut introduire $\pi$, H, B, Z, $\mu$, $H_\zeta$, $\pi_\zeta$ comme dans la démonstration du corollaire 1, à ceci près que $\pi$ n'est pas nécessairement fidèle. D'après un raisonnement connu [([7]), p. 163], il existe un isomorphisme $\varphi$ de Z sur une partie borélienne de $\hat{A}$ telle que $\pi_\zeta \in \varphi(\zeta)$ pour tout $\zeta$. On peut donc supposer que Z est une partie borélienne de $\hat{A}$ et que $\pi = \int_Z^{\oplus} \zeta \, d\mu(\zeta)$. Il existe des projecteurs $E_1, \ldots, E_n$ de B, deux

à deux orthogonaux, de somme 1, équivalents relativement au facteur $\pi(A)'$ [*cf.*, par exemple, ([9]), lemme 3.1.3]. Les sous-représentations $\pi_1, \ldots, \pi_n$ de $\pi$ correspondant à $E_1, \ldots, E_n$ sont équivalentes. D'autre part, il existe des parties boréliennes standard $Z_1, \ldots, Z_n$ de Z, deux à deux disjointes, de réunion Z, telles que $E_i = \int_Z^{\oplus} \chi_i(\zeta).1\, d\mu(\zeta)$ en notant $\chi_i$ la fonction caractéristique de $Z_i$. Si $\mu_i$ désigne la restriction de $\mu$ à $Z_i$, on a

$$\pi_i = \int_{Z_i}^{\oplus} \zeta\, d\mu_i(\zeta).$$

Corollaire 3. — *Soit* A *une* $C^*$*-algèbre séparable non de type* I. *Il existe une représentation factorielle* $\rho$ *de* A *dans un espace hilbertien séparable et une désintégration* $\rho = \int_Y^{\oplus} \rho_\zeta\, d\nu(\zeta)$ *de* $\rho$ (Y, *espace borélien standard;* $\nu$, *mesure positive sur* Y) *telle que* $\rho_\zeta$ *soit non factorielle pour tout* $\zeta \in Y$.

Soit $\pi$ comme dans la démonstration précédente. Il existe dans $\pi(A)'$ une sous-algèbre de von Neumann commutative C telle que le bicommutant relatif de C dans $\pi(A)'$ soit distinct de C [([1]), p. 286]. Soit $\pi = \int_Z^{\oplus} \pi_\zeta\, d\mu(\zeta)$ une désintégration de $\pi$ définie par C. D'après [([2]), p. 195], l'ensemble Y des $\zeta \in Z$ tels que $\pi_\zeta$ soit non factorielle est mesurable. D'après [([6]), th. 2], Y est non négligeable. Soit $E \in C$ le projecteur correspondant à Y. La sous-représentation de $\pi$ définie par E possède la propriété du corollaire.

Corollaire 4. — *Soit* A *une* $C^*$*-algèbre séparable non de type* I. *Il existe sur le quasi-dual de* A *des mesures standard qui ne sont pas canoniques.*

En effet, il existe une mesure standard $\mu$ sur $\hat{A}$ telle que $\int_{\hat{A}}^{\oplus} \zeta\, d\mu(\zeta)$ soit factorielle de type II (démonstration du corollaire 2), et il est clair que $\mu$ n'est pas canonique ([4]).

*Remarque.* — Soit G un groupe discret dénombrable qui n'est pas extension d'un groupe fini par un groupe commutatif.

(i) Pour tout entier $n > 0$, il existe dans le dual $\hat{G}$ de G muni de la structure borélienne de Mackey $n$ mesures positives non nulles $\mu_1, \ldots, \mu_n$ portées par des ensembles boréliens standard deux à deux disjoints, telles que les représentations $\int_{\hat{G}}^{\oplus} \zeta\, d\mu_i(\zeta)$ de G soient toutes équivalentes.

(ii) Il existe une représentation factorielle $\rho$ de G dans un espace hilbertien séparable et une désintégration $\rho = \int_Y^{\oplus} \rho_\zeta\, d\nu(\zeta)$ de $\rho$ (Y, espace borélien standard; $\nu$, mesure positive sur Y) telle que $\rho_\zeta$ soit non factorielle pour tout $\zeta \in Y$.

En effet, la $C^*$-algèbre de G est non de type I d'après ([11]).

Le phénomène (i) avait été observé pour certains groupes résolubles (8). Le phénomène (ii) avait été observé pour le groupe libre à deux générateurs (6).

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) J. Dixmier, *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 279-286.
(2) J. Dixmier, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.
(3) J. Dixmier, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 88, 1960, p. 95-112.
(4) J. A. Ernest, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 104, 1962, p. 252-277.
(5) J. Glimm, *Ann. Math.*, 73, 1961, p. 572-612.
(6) R. V. Kadison, *Duke Math. J.*, 29, 1962, p. 459-464.
(7) G. W. Mackey, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 85, 1957, p. 134-165.
(8) G. W. Mackey, *Amer. J. Math.*, 73, 1951, p. 576-592.
(9) F. J. Murray et J. von Neumann, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 41, 1937, p. 208-244.
(10) M. Takesaki, *Tôhoku Math. J.*, 15, 1963, p. 365-393.
(11) E. Thoma, *Math. Ann.*, 153, 1964, p. 111-138.

(64, *rue Gay-Lussac, Paris*, 5e.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Caractérisation des catégories abéliennes avec générateurs et limites inductives exactes.* Note (*) de MM. **Nicolae Popesco** et **Pierre Gabriel**, présentée par M. Jean Leray.

Soient A un anneau et $C$ un quotient de la catégorie des A-modules à droite par une sous-catégorie localisante (1). On sait que $C$ est une catégorie abélienne avec générateurs et limites inductives exactes. On prouve ici la réciproque. On s'inspire pour cela de la caractérisation des catégories de faisceaux d'ensembles due à Giraud [(2), (4)].

Choisissons une fois pour toutes un univers $U$. Toutes les catégories considérées ici sont des $U$-catégories et la terminologie est celle de (1). En particulier, nous disons qu'une catégorie abélienne $C$ possède des limites inductives si toute famille d'objets indexée par un élément de $U$ possède une somme directe.

Proposition. — *Soient $C$ une catégorie abélienne avec limites inductives exactes* [i. e. *vérifiant* AB 5 *de* (3)], U *un objet de* $C$, A *l'anneau des endomorphismes de* U, Mod A *la catégorie des* A-*modules unitaires à droite qui sont éléments de l'univers* $U$, $S : C \to \text{Mod A}$ *le foncteur* $M \to \text{Hom}_C(U, M)$, $T : \text{Mod A} \to C$ *un foncteur adjoint à gauche à* S [(1), V.1] *et* $\Phi : TS \to \text{Id}\, C$ *une flèche d'adjonction. Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) U *est un générateur de* $C$;

(ii) S *est pleinement fidèle;*

(iii) $\Phi$ *est un isomorphisme et* T *est exact;*

(iv) T *est exact et induit une équivalence de* Mod A/Ker T *sur* $C$ [(1), III.2].

Les implications (iii) $\Rightarrow$ (ii) $\Rightarrow$ (i) sont claires. D'autre part, l'équivalence (iii) $\Leftrightarrow$ (iv) résulte de [(1), III.2, prop. 5]. Il reste donc à montrer que (i) implique (iii) et, pour cela, nous montrons d'abord que (i) implique (ii) :

Soient, en effet, X et Y deux objets de $C$ et S (X, Y) l'application de $\text{Hom}_C(X, Y)$ dans $\text{Hom}_A(SX, SY)$ définie par S. Si U est un générateur, S (X, Y) est manifestement injective et nous allons voir qu'elle est surjective : soit $\varphi : SX \to SY$ un morphisme de Mod A, posons $I = \text{Hom}_C(U, X)$ et soit $(U_f)$ une famille d'exemplaires de U indexée par I. Nous notons $p : \sum_{f \in I} U_f \to X$ le morphisme qui induit $f$ sur le sommande $U_f$ et $q : \sum_{f \in I} U_f \to Y$ le morphisme qui induit $\varphi(f)$ sur $U_f$. Si nous montrons que $q$ s'annule sur le noyau K de $p$, on aura des égalités $q = \psi \circ p$ et $\varphi = S\psi$.

Soient donc, pour toute partie finie J de I, $K_J$ le noyau du morphisme $p_J : \sum_{f \in J} U_f \to X$ induit par $p$. Comme K est la limite inductive des $K_J$

d'après AB 5, il suffit de montrer que $q$ s'annule sur les $K_J$ : pour cela, soit $\alpha : U \to K_J \subset \sum_{f\in J} U_f$ un morphisme de composantes $\alpha_f$, $f \in J$; on a donc

$$0 = p_J \circ \alpha = \sum_{f\in J} f \circ \alpha_f \qquad \text{d'où} \qquad q = \sum_{f\in J} \varphi(f) \circ \alpha_f = \varphi\Big(\sum_{f\in J} f \circ \alpha_f\Big) = 0,$$

de sorte que $q \circ \alpha$ est nul pour tout $\alpha$.

C. Q. F. D.

Pour montrer que (i) implique (iii), nous allons prouver maintenant que S induit une équivalence de $C$ sur la sous-catégorie pleine de Mod A formée des objets fermés relativement à une certaine sous-catégorie localisante $B$ [(1), III.2]. Ceci résulte de la théorie de lemmes qui suit :

— Un A-module N (à droite) est dit *négligeable* si, pour tout morphisme $f : A \to N$ et tout objet X de $C$, l'application canonique de $\mathrm{Hom}_A(A, SX)$ dans $\mathrm{Hom}_A(\mathrm{Ker} f, SX)$ est bijective.

— Un A-module N est négligeable si et seulement si, pour tout morphisme $f : M \to N$ de Mod A et tout objet X de $C$, l'application canonique de $\mathrm{Hom}_A(M, N)$ dans $\mathrm{Hom}_A(\mathrm{Ker} f, SX)$ est bijective.

— Les A-modules négligeables forment une sous-catégorie localisante $B$ de Mod A [(1), III.4, prop. 8].

— Un morphisme $u : M \to N$ de Mod A est *couvrant* (i. e. Coker $u$ est négligeable) si et seulement si, pour tout morphisme $f : A \to N$ et tout objet X de $C$, la suite

$$0 \to \mathrm{Hom}_A(A, SX) \to \mathrm{Hom}_A(A \textstyle\coprod_N M, SX) \to \mathrm{Hom}_A(\mathrm{Ker}\, u, SX)$$

induite par $u$ et $f$ [(1), I.3] est exacte.

— Soit $C_1$ la sous-catégorie pleine de Mod A formée des modules $B$-fermés [(1), III.2]. Il résulte de [(1), III] que $C_1$ est une catégorie abélienne; les produits et les noyaux se construisent dans $C_1$ comme dans Mod A; les épimorphismes de $C_1$ sont les morphismes couvrants. Pour tout objet X de $C$, SX est $B$-fermé de sorte que S induit un foncteur exact à gauche $S_1 : C \to C_1$.

— Le foncteur $S_1$ est exact : soit, en effet, $u : X \to Y$ un épimorphisme de $C$ et montrons que $Su$ est couvrant, c'est-à-dire que la suite

$$(1) \qquad 0 \to \mathrm{Hom}_A(A, ST) \to \mathrm{Hom}_A(A \textstyle\coprod_{SY} SX, ST) \to \mathrm{Hom}_A(\mathrm{Ker}\, Su, ST)$$

est exacte pour tout $f : A \to SY$ et tout objet T de $C$. Or il existe un morphisme $g : U \to Y$ tel qu'on ait $f = Sg$. Comme S est exact à gauche, $A \coprod_{SY} SX$ et $\mathrm{Ker}\, Su$ s'identifient respectivement à $S(U \coprod_Y X)$ et $S(\mathrm{Ker}\, u)$. L'exactitude de (1) résulte donc de ce que S est pleinement fidèle et de l'exactitude de la suite

$$\mathrm{Ker}\, u \to U \textstyle\coprod_Y X \to U \to 0.$$

— Soit X un objet de $C$ et soit $(X_i)$ une famille filtrante croissante de sous-objets de X tels que $X = \varinjlim X_i$; on a alors $S_1 X = \varinjlim S_1 X_i$; en effet, il suffit de montrer que le morphisme canonique $\varinjlim SX_i \to SX$ est couvrant; la preuve est analogue à la précédente et résulte de la formule

$$\left(\varinjlim X_i\right) \prod_X U = \varinjlim \left(X_i \prod_X U\right)$$

qui est valable pour tout morphisme $f : U \to X$.

— $S_1$ commute aux sommes directes; en particulier, dans $C_1$ toute somme directe d'objets isomorphes à A est l'image par $S_1$ d'une somme directe d'objets isomorphes à U.

— Pour tout objet M de $C_1$, il existe une suite exacte de $C_1$ de la forme $S_1 Y \xrightarrow{S_1 f} S_1 X \to M \to 0$ (en effet, $S_1$ est pleinement fidèle et $S_1 U$ est un générateur de $C_1$). Donc M est isomorphe à $S_1(\operatorname{Coker} f)$, ce qui prouve que $S_1$ est une équivalence et termine la preuve.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) GABRIEL, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 1962, p. 133.
(2) GIRAUD, *Analysis Situs* (Séminaire Bourbaki, 1962-1963).
(3) GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 1957.
(4) VERDIER, *Topologies et faisceaux* (Institut des Hautes Études Scientifiques, 1963-1964).

(*Strada Academici, Nr 14, Bucaresti, 45, Roumanie*
et *Département de Mathématique, Palais de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ALGÈBRE LINÉAIRE. — *Sur les polynomes caractéristiques de certains produits de matrices.* Note (*) de M. **André Charrueau**, présentée par M. Henri Villat.

Propriétés que possèdent les coefficients des polynomes caractéristiques de certains produits de matrices et généralisation des questions relatives aux anti-homographies de l'espace projectif complexe.

1.1. Soit $a$ une matrice carrée, d'ordre $n$, ayant ses éléments dans un *anneau commutatif*, A. Le polynome caractéristique de $a$ est le déterminant de la matrice qu'on obtient en retranchant des éléments de la diagonale principale de $a$ un élément variable, $\lambda$, de l'anneau A ou d'un anneau (ou corps) commutatif dont A est un sous-anneau.

1.2. Nous utiliserons le théorème suivant ([1]).

*Soient $c$ et $d$ deux $p\times q$ matrices ayant leurs éléments dans* A *($p$, nombre des lignes; $q$, nombre des colonnes). Considérons le polynome caractéristique de la matrice carrée, d'ordre $p$, égal au produit* ([2]), *$c\tilde{d}$, de $c$ et de la transposée, $\tilde{d}$, de $d$. Le coefficient de $(-\lambda)^{p-r}$ dans ce polynome $(1\leq r\leq p)$ est un élément de* A *égal à la somme des produits, chacun à chacun, des mineurs de $c$ et de $d$, d'ordre $r$ et de mêmes indices.*

Les matrices carrées $c\tilde{d}$ et $d\tilde{c}$, d'ordre $p$, ont le même polynome caractéristique, $P_1$. De même, les matrices carrées $\tilde{c}d$ et $\tilde{d}c$, d'ordre $q$, ont le même polynome caractéristique, $P_2$. Si $p>q$, $c\tilde{d}$ et $d\tilde{c}$ sont singulières et $P_1=(-\lambda)^{p-q}P_2$. Si $p<q$, $\tilde{c}d$ et $\tilde{d}c$ sont singulières et $P_2=(-\lambda)^{q-p}P_1$. Si $p=q$, on a $P_1=P_2$.

2. Soient B un *anneau commutatif ou non* et $\varphi$ une application de B dans lui-même, compatible avec l'addition et la multiplication. Les éléments de B *invariants* dans $\varphi$ forment un *sous-anneau* de B.

3.1. Envisageons maintenant le cas d'un *anneau commutatif* A, et d'une application, $f$, de A dans lui-même, compatible avec les deux opérations et, en outre, *involutive* (c'est-à-dire dont le carré est l'identité).

3.2. Soient $a$ une matrice *carrée* d'ordre $n$ ayant ses éléments dans A et $a'$ la transformée de $a$ par $f$ (qu'on obtient en remplaçant chaque élément de $a$ par son transformé dans $f$). Calculons le coefficient de $(-\lambda)^{n-r}$ (avec $1\leq r\leq n$) dans le polynome caractéristique, P, de la matrice carrée $aa'$, en appliquant le théorème du paragraphe 1.2 après avoir posé $b=\tilde{a}'$; d'où $aa'=a\tilde{b}$.

Soient :

$\mu$ la sous-matrice carrée, d'ordre $r$, de $a$ tirée des $r$ lignes $\alpha, \beta, \ldots, \omega$ et des $r$ colonnes $\alpha', \beta', \ldots, \omega'$ de $a$;

$\nu$ la sous-matrice carrée, d'ordre $r$, de $a$ tirée des $r$ lignes $\alpha'$, $\beta'$, ..., $\omega'$ et des $r$ colonnes $\alpha$, $\beta$, ..., $\omega$ de $a$;

$\mu_1$ la sous-matrice carrée, d'ordre $r$, de $b = \tilde{a}'$ tirée des $r$ lignes $\alpha$, $\beta$, ..., $\omega$ et des $r$ colommes $\alpha'$, $\beta'$, ..., $\omega'$ de $b$;

$\nu_1$ la sous-matrice carrée, d'ordre $r$, de $b$ tirée des $r$ lignes $\alpha'$, $\beta'$, ..., $\omega'$ et des $r$ colonnes $\alpha$, $\beta$, ..., $\omega$ de $b$.

Supposons d'abord qu'un, au moins, des entiers $\alpha$, $\beta$, ..., $\omega$ n'appartient pas à l'ensemble $\{\alpha', \beta', \ldots, \omega'\}$. On a $\mu_1 = \tilde{\nu}'$, $\nu_1 = \tilde{\mu}'$, $\mu'$ et $\nu'$ étant respectivement les matrices transformées de $\mu$ et $\nu$ par $f$. Pour les déterminants correspondants, on a

$$|\mu_1| = |\tilde{\nu}'| = \nu'|, \qquad |\nu_1| = |\mu'|,$$
$$|\mu|.|\mu_1| + |\nu|.|\nu_1| = |\mu|.|\nu'| + |\nu|.|\mu'|.$$

Quand les ensembles $\{\alpha, \beta, \ldots, \omega\}$, $\{\alpha', \beta', \ldots, \omega'\}$ sont formés des mêmes entiers, on a

$$\mu = \nu, \qquad \mu' = \nu' = \tilde{\mu}_1, \qquad |\mu|.|\mu_1| = |\mu|.|\mu'|.$$

Ainsi, le coefficient de $(-\lambda)^{n-r}$ dans P est la somme d'éléments de A de la forme $|\mu|.|\nu'| + |\nu|.|\mu'|$ et d'éléments de A de la forme $|\mu|.|\mu'|$. En raison des propriétés de $f$, cette somme est égale à

$$\xi + \xi' + \eta\eta', \tag{1}$$

$\xi$, $\eta$ étant des éléments de A et $\xi'$, $\eta'$ les éléments de A transformés de $\xi$ et $\eta$ par $f$. Les éléments de A de la forme (1) sont des *invariants* dans $f$. On démontre qu'ils constituent un *sous-anneau*, $R_2$, de A, inclus (strictement ou non) dans l'ensemble de tous les invariants de A dans $f$, qui est un *sous-anneau*, $R_1$, de A (d'après le paragraphe 2). Donc, *les coefficients du polynome caractéristique* P *de aa' appartiennent aux sous-anneaux* $R_2$ *et* $R_1$ *de* A, *avec* $R_2 \subseteq R_1$. Les matrices carrées $aa'$, $a'a$, $\tilde{a}'\tilde{a}$, $\tilde{a}\,\tilde{a}'$ ont le même polynome caractéristique P.

3.3. Soit maintenant une $p \times q$ *matrice*, $c$, ayant ses éléments dans A et dont nous désignerons par $c'$ la transformée dans $f$. On démontre que les matrices carrées $c\tilde{c}'$ et $c'\tilde{c}$, d'ordre $p$, ont même polynome caractéristique et que *les coefficients de ce polynome appartiennent aux sous-anneaux* $R_2$ *et* $R_1$ *de* A. Remarque *analogue* pour les matrices carrées $\tilde{c}c'$ et $\tilde{c}'c$, d'ordre $q$. La fin du paragraphe 1.2 s'applique ici.

4. Considérons le cas *particulier* suivant, qui présente un grand intérêt notamment en géométrie projective complexe. L'anneau A est le *corps des complexes*, C, et $f$, l'*automorphisme* classique de ce corps. Les sous-anneaux $R_1$ et $R_2$ de A (des paragraphes 3.2 et 3.3) sont ici égaux, tous les deux, au corps des *réels*. Si $a$ est une matrice *carrée*, d'ordre quelconque, ayant ses éléments dans C et si $a^*$ est la conjuguée de $a$, on voit, par le

paragraphe 3.2, que $aa^{\star}$, $a^{\star}a$, $\tilde{a}^{\star}\tilde{a}$ et $\tilde{a}\,\tilde{a}^{\star}$ ont le même polynome caractéristique et que celui-ci a *tous ses coefficients réels*. Ce résultat, que nous avions déjà obtenu d'une manière directe, joue un rôle important dans l'étude des antihomographies de l'espace projectif complexe [3].

(*) Séance du 20 avril 1964.

[1] Il a été démontré, sous une forme équivalente et pour le corps des complexes, par M. René Lagrange (*Produits d'inversions et métrique conforme*, 1957, p. 327 à 329). Il s'étend à un anneau commutatif.

[2] La multiplication matricielle est faite suivant la règle classique ligne-colonne.

[3] A. CHARRUEAU, *J. Math. pures et appl.*, 42, 1963, n° 1, p. 43-96; n° 2, p. 204.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Exemples de variétés projectives conjuguées non homéomorphes.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Serre**, présentée par M. Jean Leray.

Soit V une variété projective non singulière, définie sur un corps de nombres algébriques K; si $\varphi$ est un plongement de K dans **C**, soit $V_\varphi$ la variété complexe déduite de V par extension des scalaires au moyen de $\varphi$. On sait ([1]) que les nombres de Betti de $V_\varphi$ sont indépendants de $\varphi$. Cette propriété d'invariance *ne s'étend pas au groupe fondamental* : nous construisons ci-dessous une variété V et deux plongements $\varphi$ et $\psi$ tels que $\pi_1(V_\varphi)$ ne soit pas isomorphe ([2]) à $\pi_1(V_\psi)$; en particulier, $V_\varphi$ *et* $V_\psi$ *ne sont pas homéomorphes.*

1. Construction d'une variété abélienne auxiliaire. — Soient $k$ un corps quadratique imaginaire, D l'anneau des entiers de $k$, $\mathrm{Cl}_k$ le groupe des classes d'idéaux de D, $h$ l'ordre de $\mathrm{Cl}_k$, et K le corps de classes absolu de $k$; on a $[K:k] = h$. D'après la théorie de la multiplication complexe ([3]), il existe une courbe elliptique E, définie sur K, qui admet D pour anneau d'endomorphismes. Si $\varphi$ est un plongement de K dans **C**, le groupe $\pi_1(E_\varphi)$ est un D-module projectif de rang 1, et correspond donc à un élément $e_\varphi$ de $\mathrm{Cl}_k$. On sait que tout élément de $\mathrm{Cl}_k$ est de la forme $e_\varphi$ et que $e_\varphi = e_{\varphi'}$ si et seulement si $\varphi'$ est égal à $\varphi$ ou à $\bar{\varphi}$.

Prenons maintenant $k = \mathbf{Q}(\sqrt{-p})$, où $p$ est un nombre premier congru à $-1$ modulo 4. L'entier $h$ est alors impair. Nous supposerons vérifiées les deux conditions suivantes :

$$h > 1 \quad \text{et} \quad (h, p-1) = 1.$$

(Exemples : $p = 23$, $h = 3$; $p = 47$, $h = 5$; $p = 59$, $h = 3$; ...).

D'après ce qui précède, il existe une courbe elliptique E définie sur K, et admettant D pour anneau d'endomorphismes ([4]); il existe un plongement $\varphi$ de K dans **C** tel que $\pi_1(E_\varphi)$ soit un D-module libre de rang 1 ([5]); puisque $h > 1$, il existe aussi un plongement $\psi$ de K dans **C** tel que $\pi_1(E_\psi)$ ne soit pas libre sur D.

Soit d'autre part S l'anneau des entiers du corps des racines $p^{\text{ièmes}}$ de l'unité. On a $D \subset S$, puisque $p \equiv -1 \bmod 4$.

Lemme 1. — S *est un* D-*module libre de rang* $(p-1)/2$.

Il est clair que S est un D-module projectif de rang $(p-1)/2$; sa structure est donc déterminée ([6]) par un élément $s$ de $\mathrm{Cl}_k$. De plus, $s^2$ est égal à la classe du discriminant de S sur D; or ce discriminant est une puissance de $p$, donc un idéal principal. On a donc $s^2 = 1$, et comme l'ordre $h$ de $\mathrm{Cl}_k$ est impair, $s = 1$, ce qui montre bien que S est libre.

Le lemme précédent permet de plonger S dans l'anneau M des matrices carrées d'ordre $(p-1)/2$ à coefficients dans D. Comme M est l'anneau des endomorphismes de la variété abélienne $A = E^{(p-1)/2}$, produit de $(p-1)/2$ copies de E, on voit que S opère sur A.

Lemme 2. — *Les* S-*modules* $\pi_1(A_\varphi)$ *et* $\pi_1(A_\psi)$ *sont projectifs de rang* 1. *Le premier est libre, le second ne l'est pas.*

On a

$$\pi_1(A_\varphi) = \pi_1(E_\varphi) \otimes_D S \qquad \text{et} \qquad \pi_1(A_\psi) = \pi_1(E_\psi) \otimes_D S.$$

ce qui démontre la première assertion, ainsi que le fait que $\pi_1(A_\varphi)$ est libre. Si $\pi_1(A_\psi)$ était libre sur S, le lemme 1 montre qu'il serait également libre sur D; or, comme D-module, c'est la somme directe de $(p-1)/2$ copies de $\pi_1(E_\psi)$. Son invariant $a_\psi \in \mathrm{Cl}_k$ est donc la puissance $[(p-1)/2]^{\text{ième}}$ de l'invariant $e_\psi$ de $\pi_1(E_\psi)$; comme $e_\psi \neq 1$, et que $h$ est premier à $p-1$, on a $a_\psi \neq 1$, ce qui démontre notre assertion.

2. Construction de la variété V. — Dans l'espace projectif de dimension $p-1$, soit Y l'hypersurface d'équation homogène $\sum_{i=1}^{i=p} X_i^p = 0$; c'est une variété non singulière; sur le corps **C**, c'est un espace simplement connexe, en vertu d'un théorème de Lefschetz [7]. Soit G le groupe cyclique d'ordre $p$, et faisons opérer G sur Y par permutation circulaire des coordonnées; la variété quotient $X = Y/G$ est non singulière, puisque G opère librement.

D'autre part, l'anneau S est un quotient de l'algèbre **Z** [G] de G; comme S est plongé dans l'anneau des endomorphismes de la variété abélienne A, on en déduit que G opère sur A. Nous prendrons comme variété V le quotient de $Y \times A$ par G, le groupe G opérant sur $Y \times A$ par la formule

$$g(y, a) = (g^{-1}y, ga).$$

On obtient ainsi une variété projective non singulière, qui est un espace fibré isotrivial, de base X et de fibre A. Comme cet espace fibré admet une section, le groupe $\pi_1(V_\varphi)$ s'identifie au produit semi-direct de G par $\pi_1(A_\varphi)$, les opérations de G sur $\pi_1(A_\varphi)$ étant celles déduites de la structure de S-module de $\pi_1(A_\varphi)$; on a un résultat analogue pour $\pi_1(V_\psi)$.

Théorème. — *Les groupes $\pi_1(V_\varphi)$ et $\pi_1(V_\psi)$ ne sont pas isomorphes.*

On vérifie sans difficultés que $\pi_1(A_\varphi)$ est l'unique sous-groupe abélien d'indice $p$ de $\pi_1(V_\varphi)$, et de même pour $\pi_1(V_\psi)$. Si $f$ est un isomorphisme de $\pi_1(V_\varphi)$ sur $\pi_1(V_\psi)$, $f$ applique donc $\pi_1(A_\varphi)$ sur $\pi_1(A_\psi)$, et définit par passage au quotient un automorphisme $\sigma$ de G. Soit $\sigma_S$ l'automorphisme correspondant de S. La restriction de $f$ à $\pi_1(A_\varphi)$ est alors un isomorphisme $\sigma_S$-semi-linéaire de ce module sur le module $\pi_1(A_\psi)$, ce qui contredit le lemme 2.

C. Q. F. D.

*Remarque.* — La variété V construite ci-dessus est de dimension $(3p-5)/2$. Pour avoir un exemple analogue en dimension 2, il suffit de prendre l'intersection de V et d'une variété linéaire convenable [7].

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) J.-P. Serre, *Ann. Inst. Fourier*, 6, 1955-1956, p. 1-42.

(2) Par contre, les *groupes profinis* complétés de $\pi_1(V_\varphi)$ et de $\pi_1(V_\psi)$ sont toujours isomorphes; cela résulte simplement de la définition algébrique de ces groupes au moyen des revêtements étales de V.

(3) *Voir*, par exemple, M. Deuring, *Enzykl. Math. Wiss.*, I-2, nº 23, Teubner, 1958.

(4) Lorsque $k = \mathbf{Q}(\sqrt{-23})$, le corps K est engendré sur $k$ par les racines de l'équation $x^3 - x - 1 = 0$, et l'invariant modulaire $j$ de E est lié à $x$ par une formule donnée dans H. Weber, *Lehrbuch der Algebra*, III, p. 486.

(5) On peut montrer que cette condition équivaut à la suivante : $\varphi$ transforme l'invariant modulaire $j$ de E en un nombre *réel*.

(6) N. Bourbaki, *Algèbre commutative*, chap. VII, § 4.

(7) *Cf.* R. Bott, *Mich. Math. J.*, 6, 1959, p. 211-216.

(*Institut des Hautes-Études Scientifiques, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Stabilité des variétés invariantes d'un champ de vecteurs pour les petites perturbations.* Note (*) de M. **Ivan Kupka**, présentée par M. Jean Leray.

1. Introduction. — Rappelons un résultat bien connu de Poincaré [1, chap. III-IV] : étant donnée une variété différentiable M et un champ de vecteurs X sur M possédant une trajectoire fermée $\Gamma$, alors, du moins si $\Gamma$ est générique, toute perturbation assez petite, $X + \Delta X$ de X possède dans un voisinage de $\Gamma$ une trajectoire fermée $\Gamma'$. Dans cette Note nous nous proposons de généraliser ce théorème au cas suivant : M et X désignant les mêmes éléments que ci-dessus, supposons que X admette une variété compacte V invariante globalement pour le groupe à 1 paramètre de difféomorphismes engendré par X (une trajectoire fermée est un cas particulier). Le problème qui se pose alors est le suivant : toute perturbation assez petite, $X + \Delta X$ de X possède-t-elle, dans le voisinage de V une variété invariante V' ? Ce qui suit est dédié à la solution de cette question. Comme dans le cas traité par Poincaré, certaines restrictions sur X et V sont nécessaires. Le but de cette Note est d'énoncer notre résultat; les démonstrations seront publiées en détail ultérieurement.

2. Notations et définitions. — M désignera une variété de classe $C^\infty$, T(M) l'espace tangent de M, $T_x(M)$, pour $x \in M$, l'espace des vecteurs tangents en $x$. X désignera un champ de vecteurs tangents de classe $C^k$ sur M ($k \geq 1$).

*Définition* 1. — Une sous-variété compacte V de M de classe au moins $C^1$ sera dite *variété invariante de* X, si V est invariante globalement pour le groupe à 1-paramètre de difféomorphismes engendré par X ou, ce qui est équivalent, si quel que soit $x \in V$ la trajectoire de X passant par $x$ appartient tout entière à V ou encore, autre condition équivalente, si quel que soit $x \in V$, $X(x) \in T_x(V)$.

Désignons par $T_V(M)$ la restriction du fibré tangent (T (M), M) de M à V. T (V) est un sous-fibré vectoriel de $T_V(M)$ et nous pouvons donc faire le quotient, $T_V(M)/T(V)$. Celui-ci est un fibré (N (V), $\pi$, V) sur V appelé classiquement fibré « normal » [2, p. 19]. Sa fibre en $x \in V$ est l'espace vectoriel quotient $N_x(V) = T_x(M)/T_x(V)$.

Maintenant, en tout $x_0 \in V$, choisissons un système de coordonnées dans lequel V est représentée par une variété plane. Dans ce système, la différentielle $dX_x$ de X au point $x$ est définie et de plus $dX_x[T_x(V)] \subset T_x(V)$. Alors $dX_x$ définit une transformation linéaire $PX_x : N_x(V) \to N_x(V)$ par passage au quotient. Dans un autre système de coordonnées du même type on obtiendrait une transformation $P'X_x : N_x(V) \to N_x(V)$. Appelons alors $g$ la transformation de coordonnées du premier système dans le

second, $dg$ sa différentielle, $dg[T_x(V)] \subset T_x(V)$. $dg$ induit donc une transformation linéaire $Pg_x : N_x(V) \to N_x(V)$. Il est alors facile de voir que $P'X_x = Pg_x \circ PX_x \circ Pg_x^{-1}$. On déduit de là que la famille $\{PX_x \mid x \in V\}$ définit un homomorphisme linéaire PX du fibré $(N(V), \pi, V)$ en lui même induisant l'identité sur la base V. PX ne dépend que du champ X et de la variété invariante V.

*Définition* 2. — Nous dirons que V est une variété invariante *générique* du champ X si V est une variété invariante de X et si le fibré $N(V), \pi, V)$ se décompose en la somme directe $N_+(V) \oplus N_-(V)$ de deux fibrés vectoriels $(N_+(V), \pi_+, V)$ et $(N_-(V), \pi_-, V)$ sur V de telle manière que :

A. $PX[N_+(V)] \subset N_+(V)$, $PX[N_-(V)] \subset N_-(V)$.

B. Pour tout $x \in V$ appelons $\lambda_1(x, \ldots, \lambda_\alpha(x)$ les valeurs propres de $PX \mid N_+(V)_x$ et $\mu_1(x), \ldots, \mu_\beta(x)$ les valeurs propres de $PX \mid N_-(V)_x$. Alors :

$$\max_{\substack{x \in V \\ j=1,\ldots,\alpha}} \operatorname{Re}\lambda_j(x) = -c(X) < 0.$$

$$\min_{\substack{x \in V \\ i=1,\ldots,\beta}} \operatorname{Re}\mu_i(x) = d(X) > 0,$$

où $\operatorname{Re}\lambda_j(x)$ et $\operatorname{Re}\mu_i(x)$ désignent les parties réelles des nombres $\lambda_j(x)$, $\mu_i(x)$.

Les nombres $c(X)$ et $d(X)$ ne dépendent que de X et de V et sont appelés respectivement *coefficient de contraction* de X et *coefficient de dilatation* de X.

La dimension de la fibre type de $N_+(V)$ sera appelée *indice* de V. Intuitivement, la définition signifie que, sur $N_+(V)$, X est contractant (i. e. pointe vers V) et, sur $N_-(V)$, il est dilatant (i. e. pointe dans le sens qui éloigne de V). Il est aussi facile de voir que notre définition constitue la généralisation immédiate de la notion de trajectoire fermée générique.

Enfin la proposition suivante est facile à démontrer.

Proposition 1. — *Pour qu'une variété invariante* V *soit générique il faut et il suffit qu'il n'existe pas de point x de* V *où* $PX_x = PX \mid N(V)_x$ *possède une valeur propre* imaginaire pure *ou* nulle.

Maintenant nous pouvons énoncer notre résultat principal.

3. Résultats. — Avec les notations du paragraphe 2 :

Théorème principal. — *Si la sous-variété compacte de classe* $C^k$, V, *de la variété* M *est une variété générique du champ* X *pour tout entier* $r$, $1 \leq r \leq k-2$, *il existe un nombre positif ou nul* $\nu = \nu[X \mid V, r]$, *ne dépendant que de la restriction de* X *à* V *et de* $r$, *possédant la propriété suivante :*

1° *Si* $c(X) c X > \nu$ *et* $d(X) > \nu$, *il existe un voisinage* W(X) *de* X *dans l'espace des champs* $F^k(M)$ *muni de la topologie* $C^k$ *et un voisinage* U(V) *de* V *dans* M *tels que tout champ* $Y \in W(X)$ *possède dans* U(V) *une variété inva-*

*riante* $V_Y$, *qui est compacte et de classe* $C^r$. *Elle est caractérisée par le fait que* $V_Y$ *est* l'unique variété invariante de Y qui soit isotope à V dans U(V).

2° *Si* $c(X) \leqq \nu$ *ou* $d(X) \leqq \nu$, *alors dans tout voisinage de* X *il existe un champ* Y *qui n'admet aucune variété invariante qui soit isotope à* V *dans une petite isotopie.*

*Enfin la variété* $V_Y$ *est générique pour* Y *et a même indice que* V. *La correspondance* $Y \to V_Y$ *est continue dans la* $C^r$ *topologie (ce qui signifie que* $V_Y$ *et* $V_Z$ *sont isotopes dans une isotopie qui est aussi petite qu'on le veut dans la topologie* $C^r$ *pourvu que les champs* Y *et* Z *soient assez voisins dans la topologie* $C^r$).

*Commentaires.* — 1° Dans le cas où V est une trajectoire fermée $\Gamma$ $\nu = 0$. D'un autre côté, des exemples montrent que $\nu$ n'est pas nul en général.

2° Dans le cas où X et V sont de classe $C^\infty$, il est faux, en général, qu'il existe un nombre positif ou nul $\nu = \nu[X \mid V, \infty]$ tel que si $c(x) > \nu$ et $d(X) > \nu$ alors tout champ Y assez voisin de X possède une variété invariante $V_Y$ *de classe* $C^\infty$. Un contre-exemple montre qu'en général $\lim_{r \to +\infty} \nu[X \mid V, r] = +\infty$. L'assertion précédente n'est vraie que si la suite $\nu[X \mid V, r]$ $(p = 1, 2, \ldots)$ est bornée.

3° On ne sait pas si, dans l'énoncé du théorème principal, on peut prendre $r = k - 1$. (Ceci tient à la méthode de démonstration.) Par contre en général, on *ne peut pas prendre* $r = k$. On pourrait affaiblir l'hypothèse du théorème en supposant V de classe $C^{k-1}$ et X de classe $C^{k-1}$ et en ajoutant des conditions de type Hölder sur les dérivées d'ordre $k - 1$ des transformations de coordonnées de la structure de V et sur les dérivées d'ordre $k - 1$ de X.

4° En général, aussi voisin que Y soit de X, il pourra posséder des variétés compactes invariantes autres que $V_Y$ aussi près qu'on le voudra de V. Le cas où V est une trajectoire fermée $\Gamma$ le montre déjà. Mais ces variétés ne seront pas isotopes à V du moins dans une isotopie petite ni même homotopes à V dans une homotopie contenue dans un petit voisinage de V : c'est ce qui se passe dans le cas d'une trajectoire fermée $\Gamma$ où seule $\Gamma_Y$ est homotope à $\Gamma$ dans un voisinage de $\Gamma$.

Conclusion. — Notre résultat principal, comme le montrent les commentaires qui suivent son énoncé et de nombreux exemples faciles à construire, est en quelque sorte le meilleur auquel on puisse arriver. (L'hypothèse que la structure normale de V se décompose, qui peut paraître artificielle, découle déjà du fait de l'existence de $\nu$, du moins si $\nu > 0$, comme le montre la proposition 1.) Son défaut principal réside dans le fait que nous n'avons aucune bonne évaluation de $\nu$. Nous calculons seulement une majorante assez grossière $\nu'$ de $\nu$. Il est difficile d'arriver à une évaluation précise de $\nu$ car les exemples montrent que $\nu$ est inti-

mement lié à la structure de X dans la variété invariante V. Par exemple si X admet un point singulier $x_0$ dans V et si $\mu$ désigne le maximum des valeurs absolues des parties réelles des valeurs propres de la matrice jacobienne de X en $x_0$, alors $\nu \geqq \mu$. Ceci nous donne déjà une minorante de $\nu$. Il serait intéressant d'obtenir dans le cas général une minorante de $\nu$. Celle-ci semble dépendre étroitement des équations de première variation le long des trajectoires de X dans V.

Signalons que les résultats de Dilliberto et Markus [(3), (4)] sont contenus dans les nôtres.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, vol. 1, Paris, 1892.

(2) R. Thom, *Comm. Math. Helv.*, 28, 1954.

(3) S. P. Dilliberto et G. Hufford, *Perturbations theorems for non linear ordinary differential equations, Contributions to the theory of non linear oscillations*, vol. III, Princeton University Press, 1956.

(4) M. D. Markus, *An invariant surface theorem for a non degenerate system*, vol. III, Princeton University Press, 1956.

(*Instituto de Matemàtica pura e aplicada,*
*265, rua Sao Clemente, Rio de Janeiro, Brésil.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Frottement turbulent dans les conduites. Mesure des vitesses instantanées au voisinage de la paroi.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Hettler**, **Paul Muntzer** et **Olivier Scrivener**, présentée par M. Henri Villat.

1. *Introduction.* — Dans deux Notes précédentes [(1), (2)] il a été exposé une méthode nouvelle d'observation directe des filets fluides dans les zones pariétales d'une conduite lisse en écoulement turbulent, mise au point par l'un d'entre nous. Cette technique d'observation a permis d'élaborer une méthode nouvelle, directe et absolue de mesure des vitesses instantanées au voisinage de la paroi.

La mesure des vitesses dans la zone pariétale a toujours posé de grands problèmes par suite de l'interaction inévitable entre l'instrument de mesure et la paroi. En hydrodynamique ces problèmes ont été particulièrement sensibles pour l'utilisation du tube de Pitot et de ses formes dérivées. Non seulement ces techniques de mesure ne donnent qu'une valeur de la vitesse moyenne, mais encore la présence d'« obstacles » de dimensions non négligeables vis-à-vis de la distance à la paroi créent des perturbations dont les effets ne peuvent être négligés.

La mesure des vitesses instantanées, jusqu'à présent surtout pratiquée en aérodynamique par la méthode du fil chaud, présente des difficultés du même ordre. La méthode de mesure exposée dans la présente Note a l'avantage de ne causer aucune perturbation sensible de la zone observée, les dimensions des particules introduites dans la zone pariétale restant très faibles par rapport à celles des autres moyens d'investigation utilisés.

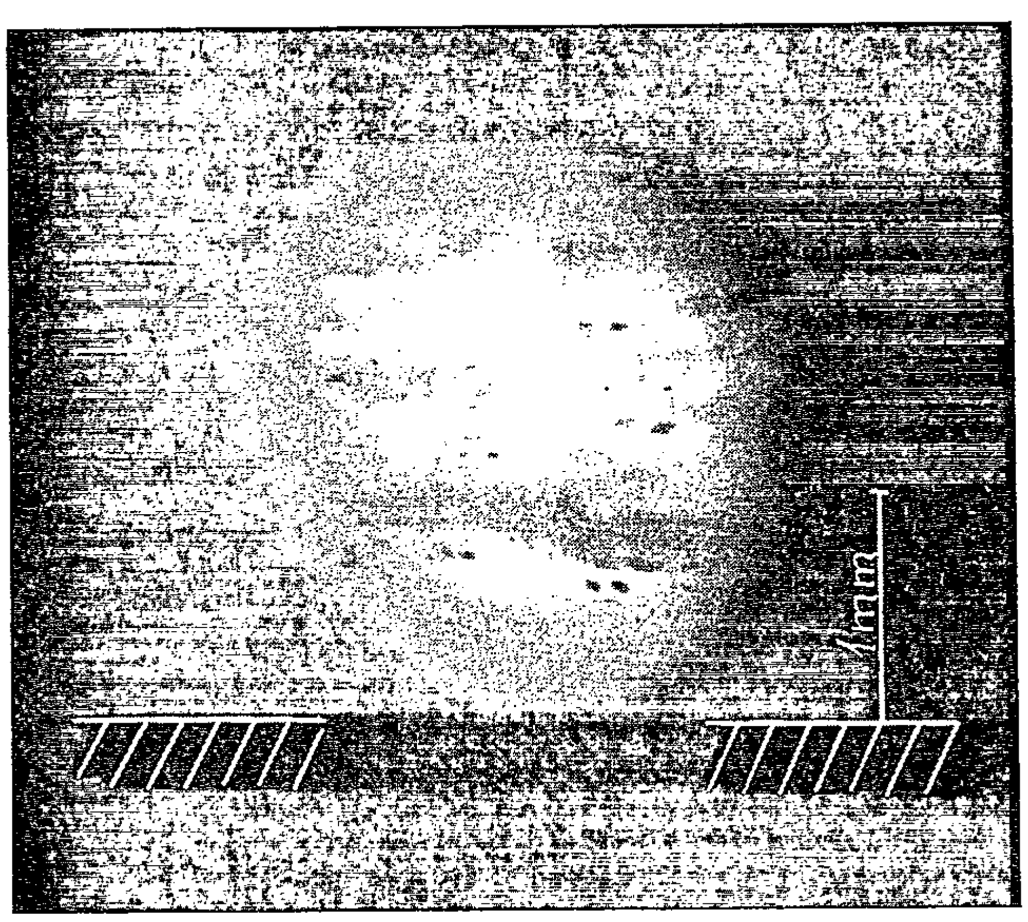



Fig. 1. — Particules photographiées par double étincelle, R = 30 350.

2. *Méthode expérimentale.* — L'émission de filets colorés dont il a été question dans une Note précédente [1] est remplacée par celle de particules finement dispersées, la technique d'observation restant la même. La faible profondeur de champ du microscope d'observation permet de situer avec précision le plan d'étude. La photographie des particules éclairées par double étincelle permet de mesurer les vitesses instantanées (*fig.* 1). L'ensemble des techniques expérimentales et des travaux de mise au point

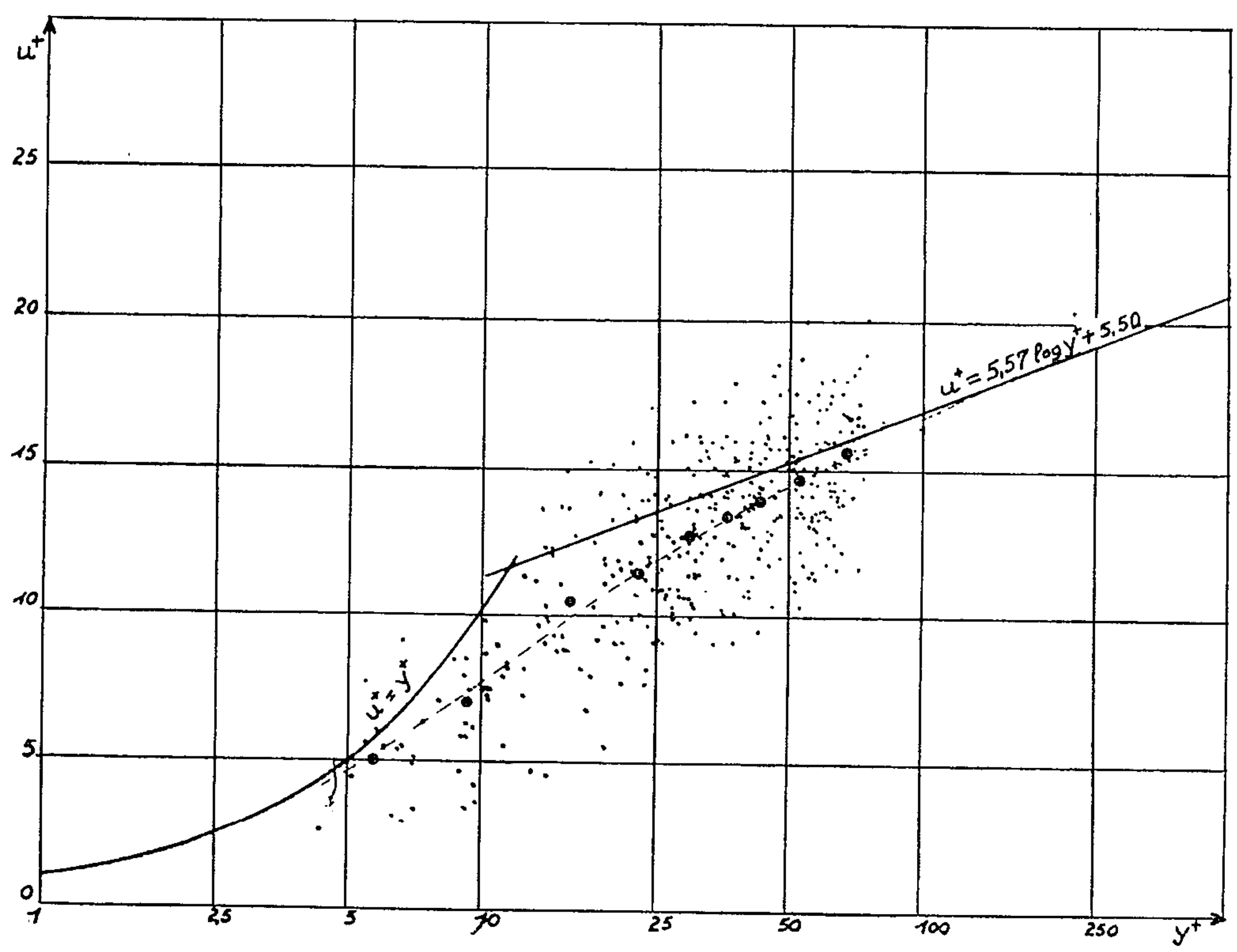



Fig. 2.

— Vitesses instantanées } déterminées par la méthode des particules,
● Vitesses moyennes } R = 30 350.

ont été exposés en détail par l'un des auteurs de cette Note [3]. Un grand nombre de clichés photographiques pris pour chaque régime d'écoulement donnent plusieurs centaines de mesures de vitesses instantanées dans une zone de quelques dizièmes de millimètre d'épaisseur.

3. *Premiers résultats.* — L'examen de la répartition des vitesses instantanées dans la zone pariétale montre une dispersion très élevée des résultats pour un même débit d'écoulement (*fig.* 2). Cette dispersion semble indiquer que les fluctuations turbulentes atteignent des proportions importantes par rapport à la vitesse moyenne. Ainsi, si nous étudions la répartition des vitesses sous la forme classique de l'équation sans dimensions $u^+ = f(y^+)$ [pour les notations, *voir* la Note [1]], on remarque qu'à une même valeur de $y^+$ prise dans l'intervalle $5 < y^+ < 25$ correspondent souvent des

valeurs de $u^+$ variant du simple au double. Il arrive que sur une même photographie, donc au même instant et dans les mêmes conditions expérimentales, on trouve que la distance entre les deux traces d'une particule est plus grande pour des points proches de la paroi que pour des points plus éloignés.

4. *Interprétation et Conclusions.* — Ainsi la turbulence et la non-permanence de l'écoulement sont beaucoup accentuées dans la zone $5 < y^+ < 25$ qui correspond à la zone de gradient de vitesse très élevé. Les études qualitatives exposées dans les Notes (1) et (2) laissaient déjà prévoir ce phénomène. Ces valeurs de $y^+$ correspondent à cette région transitoire où l'enchevêtrement des filets fluides a déjà montré l'existence d'une agitation intense [*voir* Note (2)]. Cette agitation se manifeste principalement dans le sens de l'écoulement, les variations de la composante longitudinale $u$ de la vitesse étant particulièrement sensibles. Il est entendu que l'ensemble des résultats obtenus aussi bien en ce qui concerne la répartition des vitesses que leur stabilité est influencé par les conditions initiales, en particulier par la préturbulence, c'est-à-dire par le système d'alimentation même du dispositif.

L'ensemble des valeurs de $u^+ = f(y^+)$ déduites de mesures effectuées à différents nombres de Reynolds, groupés en une seule courbe nous permettra d'obtenir le profil de cette zone transitoire entre l'écoulement turbulent et la sous-couche laminaire. D'autre part, une mise au point plus poussée de la même méthode permettra l'obtention du profil des vitesses dans une partie au moins de la sous-couche laminaire. L'ensemble de ces résultats fera l'objet de Notes ultérieures.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) SACKMANN-HETTLER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2874.

(2) HETTLER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2849.

(3) J.-P. HETTLER, *Thèse d'Ingénieur-Docteur* (sous presse).

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un phénomène de plasticité adiabatique.* Note (*) de M. **Jacques Pomey**, présentée par M. Maurice Roy.

Lorsqu'un milieu homogène est soumis à un glissement unidirectionnel par plans parallèles en conditions adiabatiques, la répartition uniforme devient instable et sous une cause fortuite, il s'établit une couche à forts glissements à température élevée séparant le solide en deux domaines, où les déformations peuvent revêtir des caractères différents. Ce phénomène régit un grand nombre de processus de formage des métaux.

Considérons le cas le plus simple d'un milieu solide homogène déformé plastiquement par glissement simple, la déformation étant répartie de manière uniforme par plans de glissement parallèles. Supposons en outre que la déformation se produise en conditions adiabatiques, c'est-à-dire que non seulement il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu ambiant, mais aussi qu'il n'y a pas d'écoulement de température dans la matière même. Chaque élément de volume garde la chaleur qui y est dégagée par le travail interne. C'est le cas d'une déformation par choc ou d'un corps thermiquement isolant, mais c'est aussi en pratique le cas de la déformation rapide d'un métal médiocre conducteur de la chaleur.

Soit $\gamma$ le glissement plastique (tangente de l'angle), $\tau$ le cisaillement et $u = \partial\gamma/\partial t$ le gradient de la vitesse de déplacement compté normalement aux plans. Donc $\gamma$, $\tau$ et $u$ sont uniformes. A un instant donné la température uniforme est $\theta$ et elle croît dans le temps $t$. Supposons qu'à un instant donné, pour une cause fortuite, dans une certaine couche plane mince le glissement prenne la valeur $\gamma + d\gamma$, le cisaillement prend la valeur $\tau + d\tau$, le gradient la valeur $u + du$ et la température $\theta + d\theta$. Si l'on prend la différentielle totale de $\tau$ en fonction des dérivées partielles, si l'on y reporte les valeurs de $\partial\tau/\partial\gamma$, $\partial\tau/\partial u$, $du$, $d\theta$, qu'on sait calculer, on obtient la condition d'instabilité en écrivant que la résistance au cisaillement décroît quand le glissement croît. Pour une loi d'écrouissage donnée, ceci s'exprime :

$$\frac{d\tau}{d\gamma} = n\tau_0\gamma^{n-1} + \frac{\eta}{\gamma}\frac{\partial\gamma}{\partial t} + \frac{\partial\tau}{\partial\theta}\frac{\tau}{J c \rho} < 0.$$

Le premier terme dépend du coefficient d'écrouissage $n$, le second de la viscosité $\eta$, le troisième de la variation du cisaillement limite avec la température $\partial\tau/\partial\theta$. Il faut donc au cours de l'échauffement que $\partial\tau/\partial\theta$, qui est généralement négatif, prenne une valeur absolue suffisamment élevée vis-à-vis des deux autres termes.

Dans un solide en cours de déformation plastique très rapide, il suffit d'une concentration locale de contraintes imposée par la forme géométrique pour faire apparaître l'instabilité et localiser celle-ci dans une couche de grandes déformations par glissements à hautes températures, pouvant

comporter un simple fluage et séparant le solide en deux parties pouvant obéir à des lois de déformation différentes; par exemple élastiques d'un côté et plastiques retardées de l'autre. Ce phénomène se rencontre fréquemment dans la pratique industrielle et nous avons analysé ses différentes manifestations.

B. Jaoul et J. Buffet [1] avaient montré et expliqué d'une manière analogue l'existence d'une couche de discontinuité dans le filage à chaud de l'acier, mais ce phénomène est plus général, nous le rencontrons dans l'hypercorroyage de l'aluminium filé, trouvé par J. Herenguel [2], qui en a déduit un procédé pour améliorer la résistance à la corrosion de l'aluminium contenant 1 % Fe.

Cette théorie explique aussi le transfert de matière dans le grippage par frottement de glissement entre deux pièces métalliques. Sous l'effet de la pression et de l'échauffement il y a soudure; celle-ci est incompatible avec le mouvement relatif, de telle sorte qu'il y a déformation plastique par glissements parallèles de l'ensemble soudé; une couche mince de glissements faciles prend naissance dans l'un des deux corps jusqu'à la rupture en deux et le phénomène recommence en une autre zone de forte pression.

De même dans le mécanisme de la coupe des métaux par outil coupant avec formation d'une arête rapportée, il y a soudure de la pièce à l'outil et formation d'une couche étroite de glissements intenses à températures élevées, entre le copeau qui se déforme plastiquement et l'arête rapportée qui fait corps avec l'outil et qui reste élastique. Le même mécanisme se retrouve dans les expériences de P. Sorin [3] relatives à l'usinage d'alliages d'aluminium avec un outil de même matière. P. Sorin a montré que la partie rapportée se développe jusqu'à l'angle d'affûtage optimal, et sans présenter d'arête frontale vive, ou si l'outil présente initialement cet angle d'affûtage optimal, la partie rapportée se réduit, d'après notre théorie, à une couche de passage très mince entre l'outil et la pièce côté dépouille ainsi qu'entre l'outil et le copeau côté face d'attaque de l'outil. L'usure frontale est alors nulle.

Nous développerons ces différents points dans une prochaine publication de la Société Française des Mécaniciens.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) B. Jaoul et J. Buffet, *Rev. Mét.*, septembre 1960, p. 827.

(2) J. Herenguel et P. Lelong, *Rev. Mét.*, novembre 1958, p. 1057.

(3) P. Sorin, *Mécan. Ind.*, avril 1954, p. 14.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Utilisation de la méthode du moiré pour l'étude des problèmes d'élasticité à trois dimensions.* Note (*) de M. **Pierre Dantu**, transmise par M. René Thiry.

La combinaison des résultats de la méthode du moiré et de la photoélasticité permet une résolution expérimentale complète des problèmes d'élasticité à trois dimensions.

Dans diverses publications ([1]) nous avions donné des indications sur les possibilités de l'application de la méthode du moiré à l'étude des problèmes d'élasticité à trois dimensions. Dans la présente Note, nous donnons toutes précisions, théoriques et expérimentales, sur cette question.

Le modèle est déformé à chaud et les déformations sont « figées » après refroidissement selon la technique bien connue en photoélasticité tridimensionnelle. Une tranche mince est découpée dans le modèle figé, suivant le plan dans lequel on désire analyser les contraintes. On répand sur cette tranche une laque photosensible et l'on imprime photographiquement une trame formée de deux réseaux perpendiculaires. On « défige » ensuite la tranche en la réchauffant. Puis, en superposant des réseaux témoins, on obtient des franges de moiré qui permettent la détermination des extensions en un point quelconque de la tranche. Si l'on examine la tranche avant défigeage par les méthodes de la photoélasticité, on obtient des informations sur les contraintes qui, combinées avec celles du moiré, permettent une résolution complète du problème.

*Cas général. Solide de forme quelconque soumis à des charges quelconques.* — Supposons le modèle rapporté à un trièdre $xyz$, le plan $xy$ étant parallèle à celui de la tranche. Soit P un point de la tranche, $\sigma_{ij}$ et $\varepsilon_{ij}$ les contraintes et les extensions en P, et $\sigma_1$, $\sigma_2$, $\sigma_3$ les contraintes principales.

L'interprétation des franges du moiré dans le plan de la tranche donne les valeurs de $\varepsilon_{xx}$, $\varepsilon_{yy}$, $\varepsilon_{xy}$, et l'examen de la tranche en lumière polarisée (incidence normale et incidence oblique) donne la *direction* et la *différence* des contraintes principales.

Soient $x'y'z'$ le trièdre des directions principales $\sigma_1$, $\sigma_2$, $\sigma_3$ en P, les cosinus directeurs des deux systèmes d'axes étant donnés par le tableau suivant :

| | $x'$. | $y'$. | $z'$. |
|---|---|---|---|
| $x$ .............. | $l_1$ | $m_1$ | $n_1$ |
| $y$ .............. | $l_2$ | $m_2$ | $n_2$ |
| $z$ .............. | $l_3$ | $m_3$ | $n_3$ |

On a

$$E\varepsilon_{xx} = \sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}).$$

En remplaçant $\sigma_{xx}$, $\sigma_{yy}$ et $\sigma_{zz}$ en fonction de $\sigma_1$, $\sigma_2$, $\sigma_3$, on trouve

$$E\varepsilon_{xx} = l_1^2\sigma_1 + m_1^2\sigma_2 + n_1^2\sigma_3 - \nu[\sigma_1(l_2^2 + l_3^2) + \sigma_2(m_2^2 + m_3^2) + \sigma_3(n_2^2 + n_3^2)].$$

Cette équation, jointe aux deux suivantes :

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \delta,$$
$$\sigma_1 - \sigma_3 = \delta'$$

permet de connaître $\sigma_1$, $\sigma_2$ et $\sigma_3$ en fonction des quantités qui sont toutes connues expérimentalement :

$$\sigma_1 = \frac{\mathrm{E}\,\varepsilon_{xx} + \delta m_1^2 + \delta' n_1^2 - \nu\,[\delta\,(m_2^2 + m_3^2) + \delta'\,(n_2^2 + n_3^2)]}{1 - 2\nu}$$

$\sigma_2$ et $\sigma_3$ s'en déduisent immédiatement puisqu'on connaît $\sigma_1 - \sigma_2$ et $\sigma_1 - \sigma_3$.

Si, au lieu de partir de $\varepsilon_{xx}$, on part de $\varepsilon_{yy}$ (qui est une information surabondante), on obtiendra une formule analogue permettant un recoupement.

*La combinaison du moiré et de la photoélasticité permet donc une résolution expérimentale complète (détermination séparée de* $\sigma_1$, $\sigma_2$, $\sigma_3$), *ce qui est actuellement impossible par toute autre méthode.*

*Cas particulier.* — Un cas particulièrement important dans la pratique est celui des problèmes de révolution. Avec les notations habituelles, le moiré dans le plan méridien donne en chaque point les composantes $\varepsilon_r$, $\varepsilon_z$, $\varepsilon_\theta$, $\gamma_{rz}$. On en déduit immédiatement les contraintes (en supposant E et $\nu$ connus). Le problème peut donc être résolu entièrement par le moiré. On peut d'ailleurs dans ce cas adopter un procédé expérimental non destructif, comme nous l'avons exposé dans une publication antérieure.

Remarquons que sur le contour, supposé libre, on a :

$$\sigma_n = 0, \qquad \tau_{nt} = 0$$

soit, en termes d'extensions,

$$\lambda\Delta + 2\mu\,\varepsilon_n = 0 \qquad \text{et} \qquad \gamma_{nt} = 0. \tag{1}$$

Le moiré donne directement $\varepsilon_r$, $\varepsilon_z$, $\varepsilon_\theta$ et $\gamma_{rz}$. Par le cercle de Mohr ou par les formules de transformation bien connues, on en déduit $\varepsilon_n$, $\varepsilon_t$ (et $\gamma_{nt}$ qui doit être nul). Compte tenu de la relation (1), on trouve aisément les deux formules très simples qui donnent les deux inconnues du problème sur le contour

$$\sigma_t = 2\mu\,(\varepsilon_t - \varepsilon_n),$$
$$\sigma_\theta = 2\mu\,(\varepsilon_\theta - \varepsilon_n).$$

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) Notamment : P. Dantu, *Ann. de l'I. T. B. T. P.*, n° 121, janvier 1958; *Ann. des Ponts et Chaussées,* n° 5, 1962.

ASTROPHYSIQUE. — *Les éruptions de potassium dans les étoiles naines des types* G *et* K. Note (*) de M. **Daniel Barbier** et Mlle **Nina Morguleff**, présentée par M. André Lallemand.

Dans une publication précédente (1) nous avons annoncé brièvement la découverte, dans l'étoile HD 117 043 de type G6 V d'un phénomène non encore observé consistant en l'émission intense et fortuite du doublet de résonance du potassium dans le proche infrarouge (λλ 7 665-7 699 Å).

Depuis lors nous avons retrouvé le même phénomène dans une autre étoile, la naine K7 V (HD 88 230).

Ces deux « explosions » de potassium ayant été observées par hasard à l'occasion des observations nécessitées par l'éxécution d'un programme particulier de spectrophotométrie stellaire, il nous est apparu que le phénomène pouvait être assez fréquent et nous avons décidé d'en poursuivre la recherche d'une manière plus systématique.

Les premières observations avaient été obtenues à la chambre III du spectrographe coudé du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence, dont la dispersion est de 39 Å/mm, sur plaque Kodak 1 N hypersensibilisées à l'ammoniac.

De nouvelles observations ont été faites au spectrographe E′ du télescope de 120 cm avec une dispersion de 220 Å/mm, toujours sur plaques 1 N hypersensibilisées. Cette deuxième série, contrariée par le mauvais temps, n'a pas permis l'observation de nouvelles éruptions de potassium.

Malgré cela, il nous paraît utile de faire connaître les résultats obtenus jusqu'ici.

*Fréquence des éruptions.* — Traitant comme un tout homogène l'ensemble des spectres obtenus dans la première série d'observations des étoiles naines des types G5 à K7 on arrive au résultat que deux éruptions ont été enregistrées en 62,5 h d'observation (portant sur 17 étoiles différentes choisies comme tout à fait représentatives des étoiles normales de ces types spectraux). En ce qui concerne la deuxième série, aucune éruption n'a été constatée en 30 h de pose; sur ces 30 h, 25,5 h ont été consacrées à l'observation des deux étoiles ayant déjà manifesté leur activité. D'après ce résultat, il ne semble pas que les deux étoiles en question montrent une activité plus grande que les autres étoiles. Partant de là, pourrait-on fixer la fréquence des éruptions en moyenne à une trentaine d'heures ou un peu plus ?

*Durée des éruptions.* — La durée de la pose qui a permis d'observer l'éruption de potassium pour la première fois sur l'étoile G6 était de 2 h, un autre spectre obtenu la nuit suivante ne montrait plus trace du

phénomène. L'intensité des raies en émission, en contradiction avec l'intensité du spectre continu n'est pas uniforme dans le sens de la largeur du spectre (rapport 1,6 des intensités sur les deux bords du spectre). Comme l'élargissement du spectre est obtenu par un balayage périodique de l'étoile le long de la fente d'une durée de 10 s, on peut en déduire que l'explosion n'aurait duré que quelques dizaines de secondes au plus.

Le spectre de l'étoile K7, obtenu en 2 h 40 m, est uniforme aussi bien pour les raies que pour le fond continu : il ne conduit donc pas à une nouvelle estimation de la durée de l'explosion correspondante. Un spectre pris la nuit précédente montre les raies du potassium en forte absorption comme il est normal pour une étoile de ce type.

*Largeur des raies.* — Les contours des deux raies ont été déterminés non sans difficultés par spectrophotométrie, par suite de leur superposition avec la bande tellurique A de l'oxygène, notamment pour la raie 7 665. Ces contours sont symétriques et sont caractérisés par les demi-largeurs suivantes :

| | HD 117 043 (G6 V). | HD 88 230 (K7 V). |
|---|---|---|
| 7 665 | 5,0 Å | 6,5 Å |
| 7 699 | 4,1 | 6,0 |

Une excitation thermique de ces raies conduirait à des températures de 20 à 30 millions de degrés, valeurs qui rendent ce mode d'excitation hautement improbable.

La largeur à la base de la raie 7 699 est, pour les deux étoiles, de l'ordre de 20 Å qui, interprétée dans l'hypothèse d'une couche en expansion radiale, conduit à une vitesse radiale de 400 km/s. Cette couche, pour donner naissance à des raies symétriques, devrait se trouver à plusieurs rayons stellaires.

*Intensités totales.* — Les intensités totales mesurées exprimées en largeur équivalente du spectre continu adjacent sont :

| | HD 117 043 (G6 V). | HD 88 230 (K7 V). |
|---|---|---|
| 7 665 | 16,3 Å | 8,4 Å |
| 7 699 | 8,0 | 5,2 |

Étant donné le peu de précision des mesures, ces nombres sont compatibles avec l'hypothèse d'une non-réabsorption du rayonnement (le rapport théorique des intensités des deux raies est 2,0).

La durée des explosions étant très probablement plus courte que la durée de la pose, il en résulte que les intensités absolues des raies, au moment de l'explosion, doivent être beaucoup plus grandes que les valeurs mentionnées plus haut.

Les spectres des deux étoiles obtenus en période d'éruption du potassium sont par ailleurs tout à fait normaux; ils ne montrent ni $H_\alpha$, ni le triplet du calcium ionisé ou le doublet de résonance du lithium en émission. Par contre, un spectre de l'étoile K7 pris la veille de l'éruption de potassium semble montrer, dans une bande tellurique de $H_2O$, une forte absorption centrée sur 7 220 Å qui n'a pas été retrouvée sur d'autres spectres de la même étoile.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) D. Barbier et N. Morguleff, *Ap. J.*, 136, 1962, p. 315.

*(Institut d'Astrophysique de Paris*
et *Observatoire de Haute Provence.)*

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Observation des métaux et des alliages sous 1 million de volts.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, Membre de l'Académie et **Frantz Perrier.**

L'utilisation de tensions de travail de l'ordre de 1 million de volts permet d'accroître notablement le pouvoir de pénétration des électrons dans la matière. Avec des électrons de cette énergie nous avons pu observer et photographier des échantillons d'acier inoxydable et d'alliages aluminium-cuivre, aluminium-argent. Dans le cas de l'alliage aluminium-argent, en particulier, nous avons opéré avec des préparations dont l'épaisseur a pu être portée jusqu'à 6 et même 9 μ.

Le grand microscope électronique du laboratoire n'a cessé de faire l'objet de perfectionnements destinés à accroître sa commodité d'emploi, ainsi que la qualité des images obtenues [1].

Les améliorations successives ainsi réalisées et les réglages de plus en plus soignés ont permis d'abaisser régulièrement l'intensité du faisceau électronique. L'examen des objets, minéraux ou biologiques, se fait alors dans des conditions plus favorables. A l'heure actuelle, l'intensité du courant utilisé est très souvent inférieure à 1 μA; elle n'excède pas 2 μA pour l'examen d'échantillons métalliques épais (9 μ).

Malgré le poids important des lentilles, le démontage, le remontage et le centrage se font rapidement.

Le microscope est très maniable : toutes les principales tiges de commande sont à portée de main de l'opérateur; on les a montées sur des roulements à billes et leurs extrémités sont connectées par doubles cardans aux organes à manœuvrer.

Le passage de l'observation en champ clair à l'observation en champ sombre se fait en quelques secondes, par déplacement du diaphragme d'objectif.

Par ailleurs, en moins de 10 mn, un examen sous 1000 kV peut succéder à un examen sous 300 kV.

Un nouveau dispositif stabilisateur de la haute tension est actuellement en service. Il permet d'atteindre $5.10^{-6}$ pendant 1 mn. L'ondulation résiduelle est inférieure à $2.10^{-6}$. Le courant du faisceau a été lui-même stabilisé par un montage inspiré de celui de Dolby et Swift [2], réalisé par Séguéla [3].

Indiquons que la résolution atteinte actuellement est meilleure que 15 Å, sous 1 million de volts.

Nous avons eu l'occasion de montrer dans une Note précédente [4] l'intérêt que présente l'utilisation des très hautes tensions en diffraction électronique.

Rappelons, à cet égard, qu'en passant des tensions de travail des microscopes électroniques commerciaux (80 à 100 kV) à celles couramment

utilisées au laboratoire (1000 kV et au-delà) la distance minimum de deux petits cristaux dont les diagrammes de diffraction sont entièrement distincts est 40 à 50 fois plus petite.

Cela est particulièrement utile quand il s'agit d'effectuer des identifications de structures dans une population de très petits cristaux, voisins les uns des autres, ou de déterminer les changements d'orientation de ces cristaux.

Parmi les avantages que présente l'emploi de tensions très élevées en Microscopie électronique, objet de la présente Note, nous retiendrons spécialement l'accroissement du pouvoir de pénétration, à travers la matière, des électrons de grande énergie.

Les observations effectuées dans notre laboratoire sur des métaux et des alliages montrent qu'on peut obtenir de bonnes images quand l'épaisseur des échantillons soumis à l'observation atteint des valeurs de 6 et même de 9 μ. A titre de comparaison, rappelons que, avec les microscopes commerciaux, l'épaisseur maximale est de l'ordre de 0,1 μ.

Les remarques suivantes permettent de mieux comprendre les raisons de cette augmentation du pouvoir de pénétration des électrons de 1 MeV ([5]).

1° Quand un faisceau d'électrons traverse un échantillon métallique, il se produit des interactions entre les électrons et les atomes du métal, ce qui provoque la diffusion des électrons du faisceau.

L'épaisseur moyenne $p$ de métal, traversé par un électron qui ne subit qu'une seule diffusion, augmente avec la tension. A titre d'exemple disons que, dans le cas de l'aluminium, $p$ devient environ 5 fois plus grande quand on passe d'une tension de 50 kV à 1 MV.

2° Si les électrons du faisceau incident sont monocinétiques, il n'en est plus de même après la traversée de l'objet. La dispersion d'énergie entre les divers électrons du faisceau émergent se traduit par une aberration chromatique, plus ou moins importante, dans l'image observée.

Cette aberration décroît notablement quand la tension s'élève. Dans le cas de l'aluminium, pour une épaisseur donnée de l'échantillon, son effet, sous 1 MV, est environ 10 fois plus petit que dans les microscopes commerciaux.

3° Dans le cas de substances cristallines un autre fait important est à signaler : *le coefficient d'absorption des électrons par la matière diminue quand la tension croît.* Ceci n'a pas d'équivalent en Optique classique.

### Explication des Planches.

Planche I. — Acier inoxydable. Empilement de dislocations.

Planche II. — Acier inoxydable montrant des dislocations et des franges de bords de grain (champ clair).

Planche III. — Même échantillon que dans la planche II (champ sombre).

Planche IV. — Alliage aluminium-cuivre. Dislocations en forme de boucles ou d'hélices (champ clair).

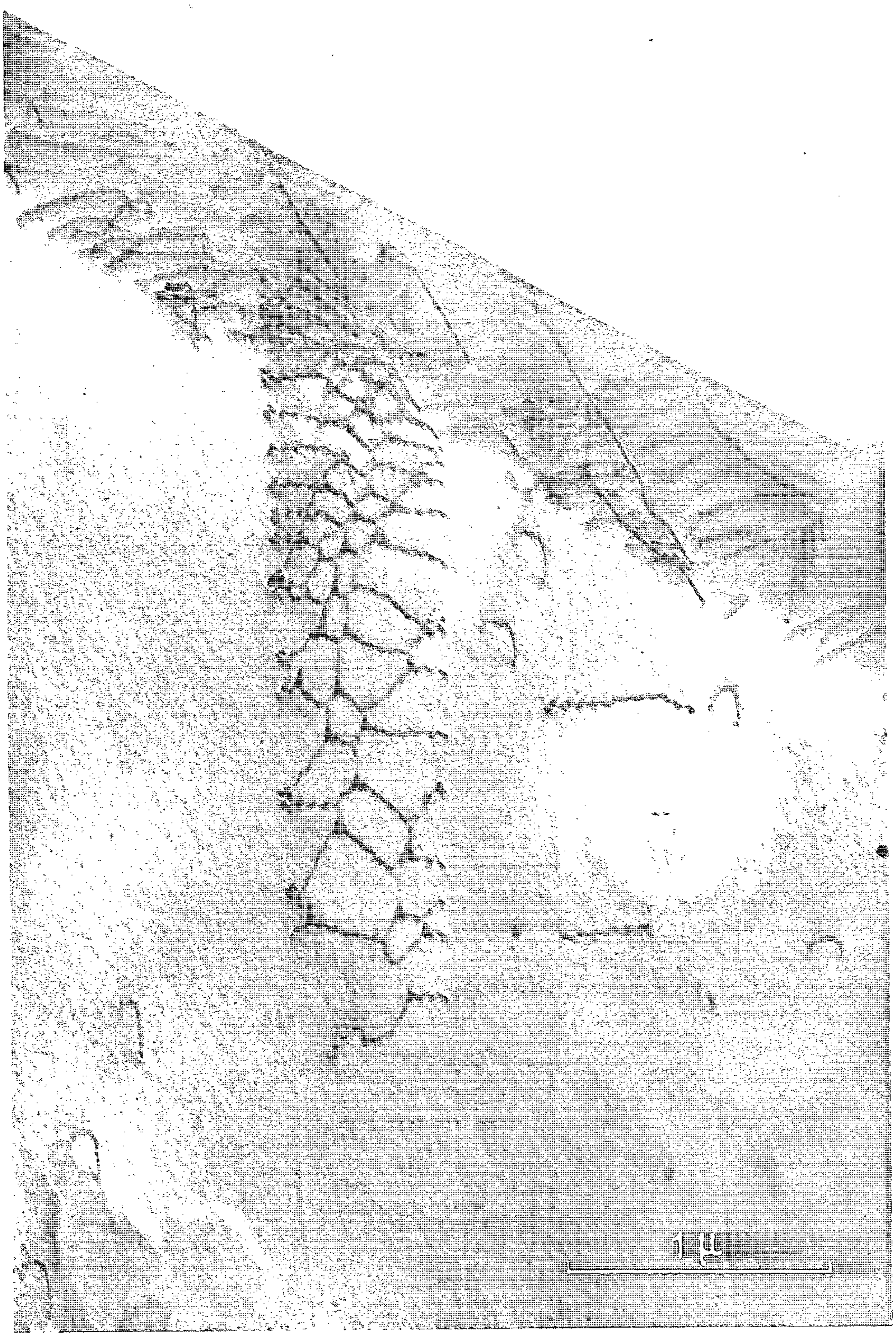
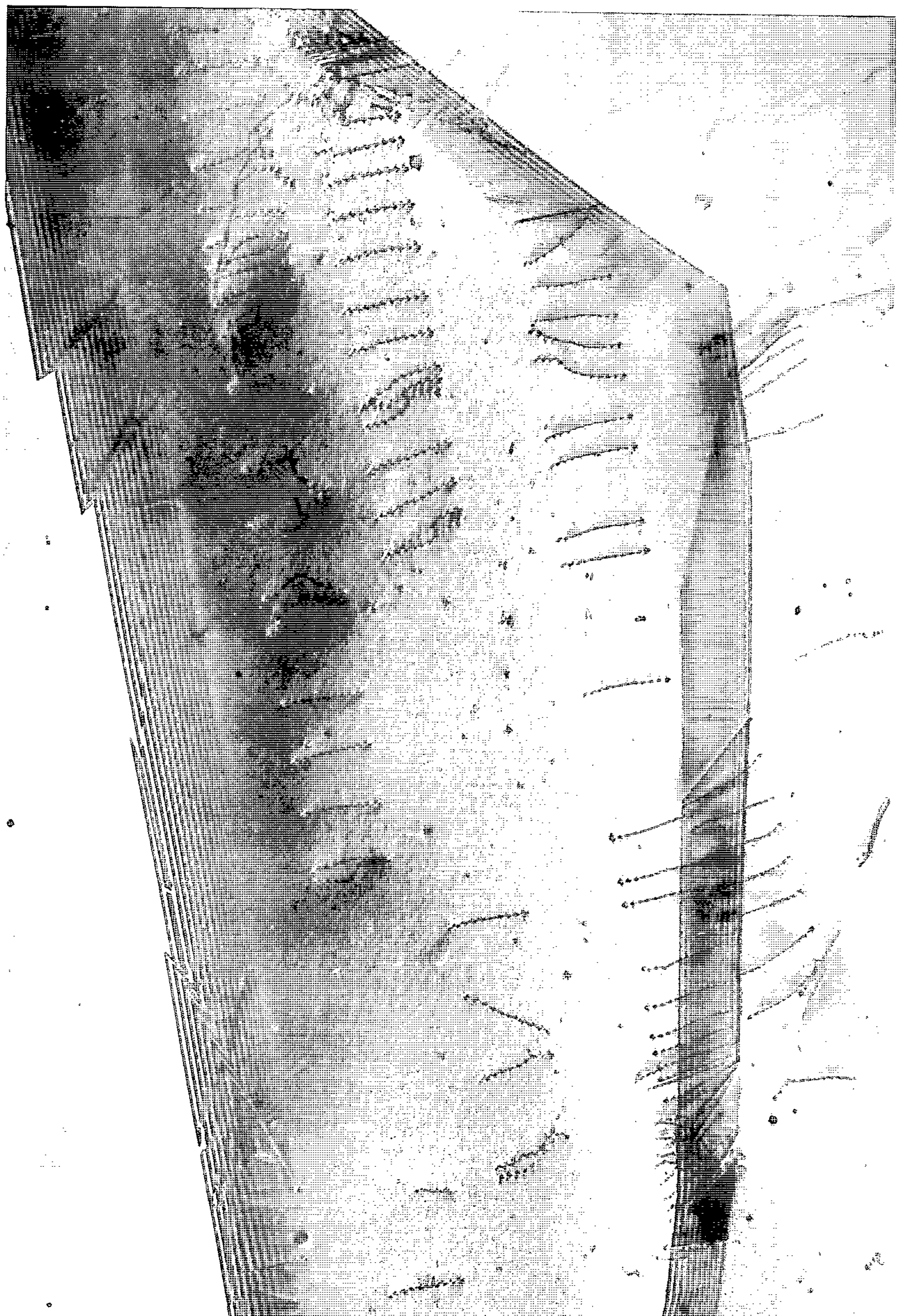
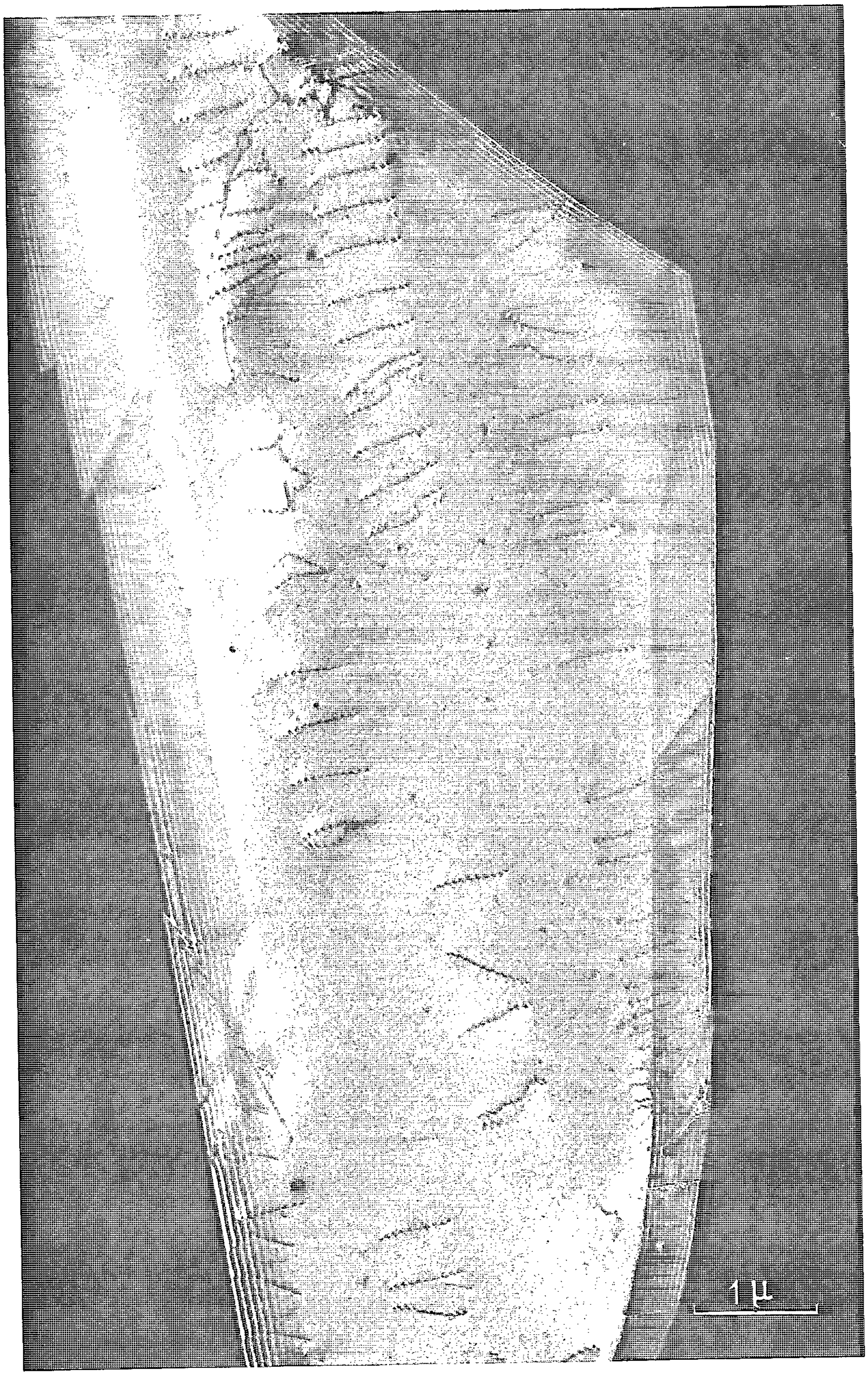

1 μ

PLANCHE II.




1 µ


1 μ

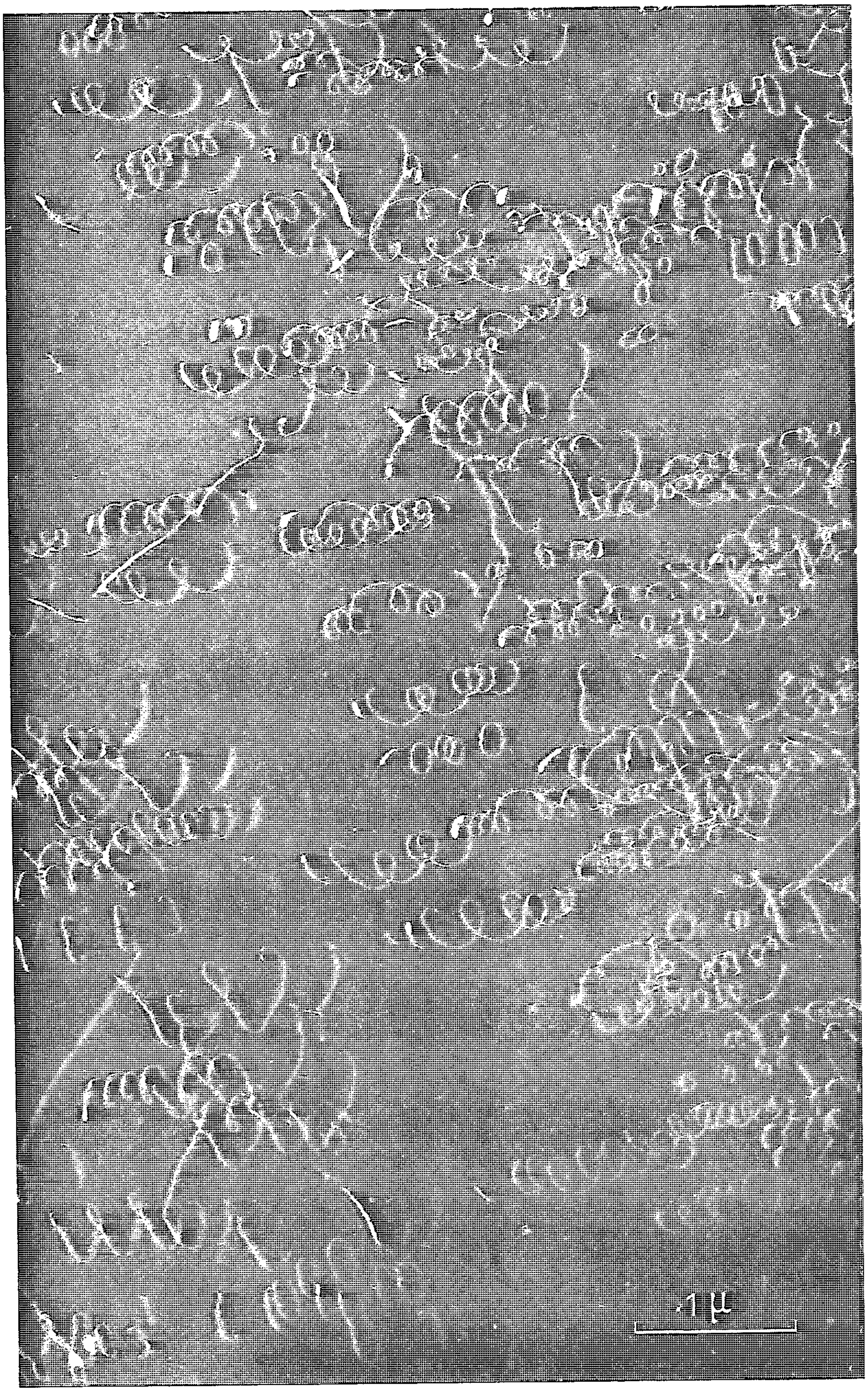

1μ

PLANCHE VI.



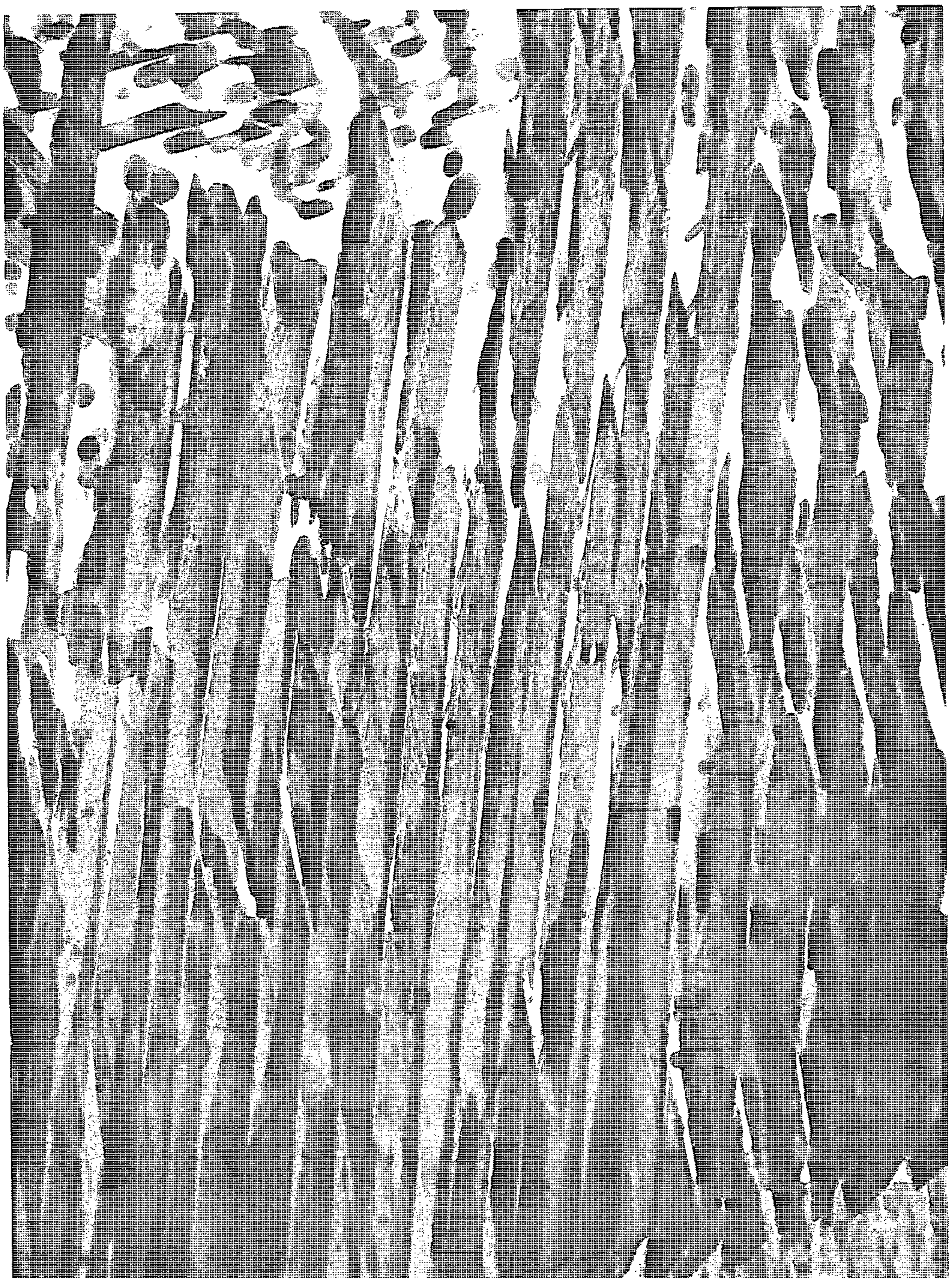
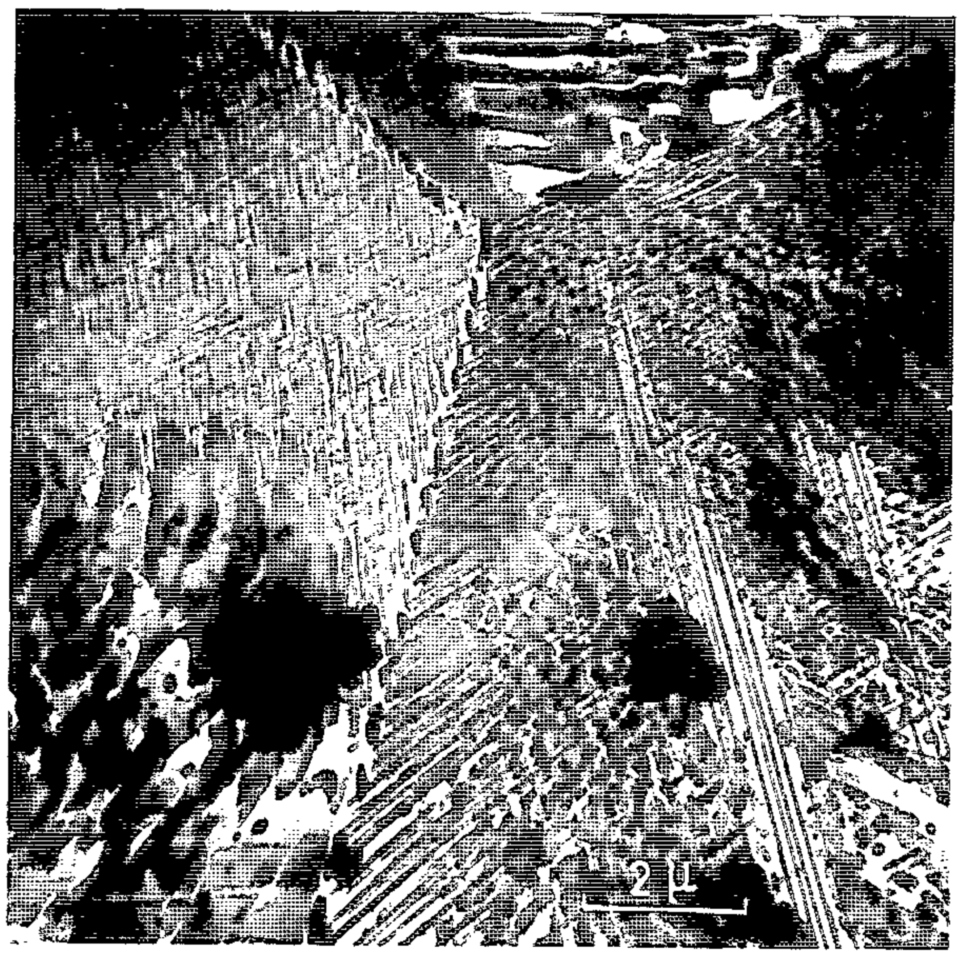
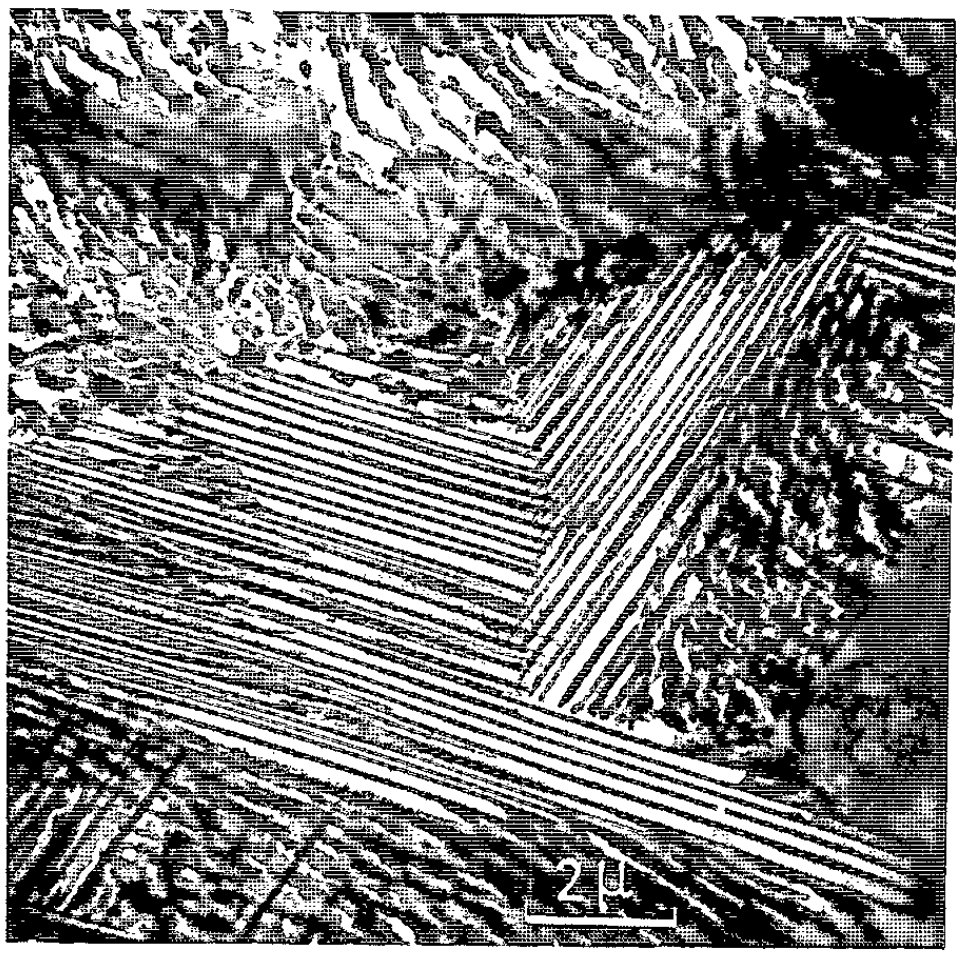


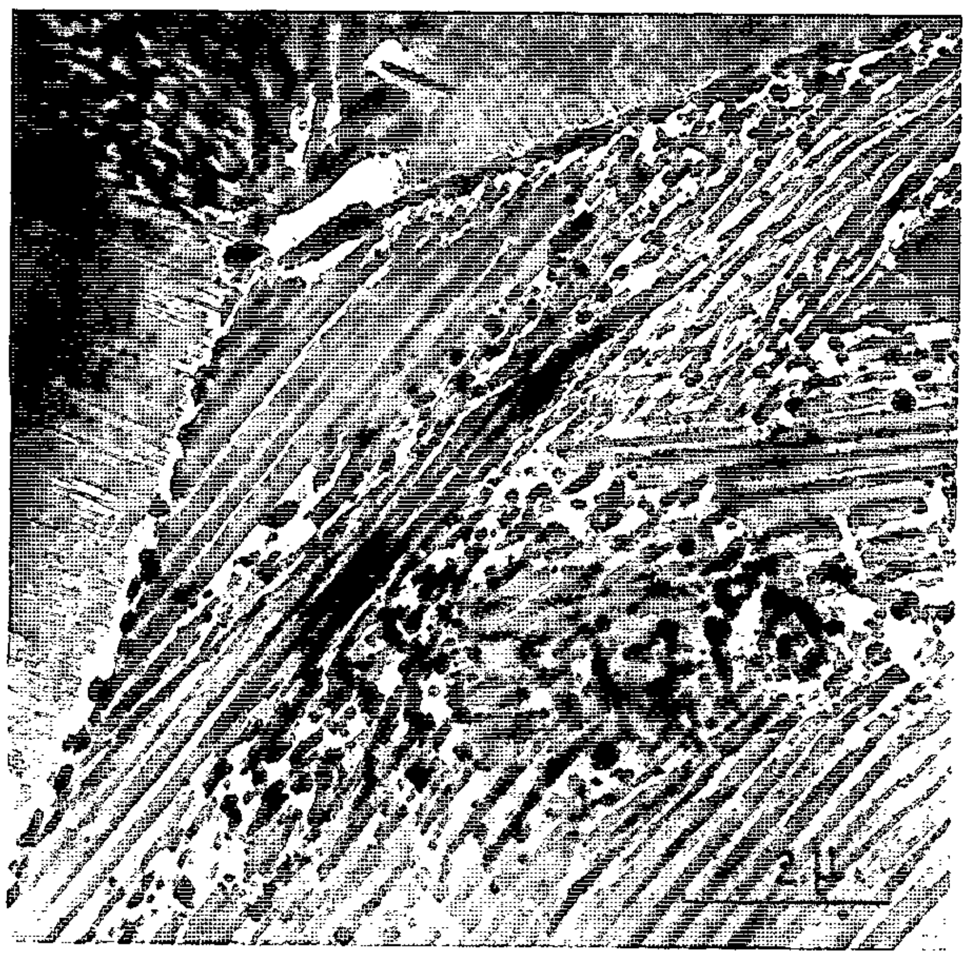
PLANCHE VIII.



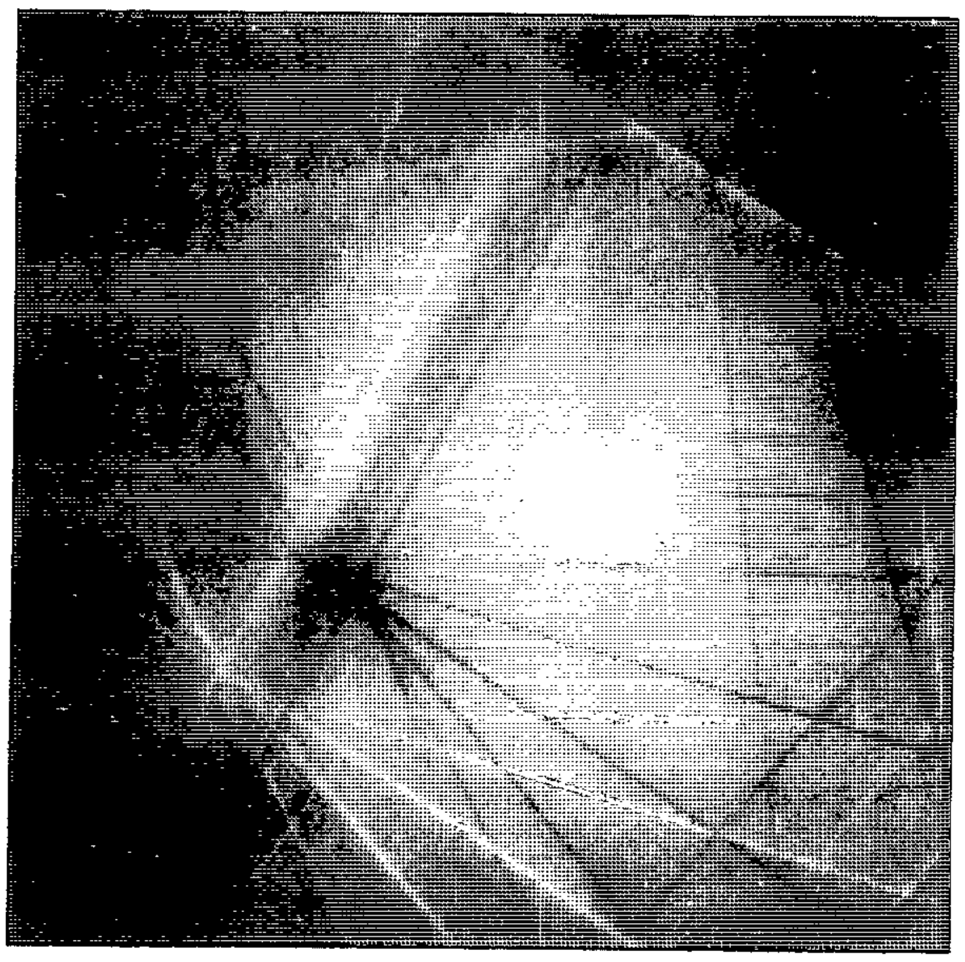

*a*




*b*



*c*



*d*

Planche V. — Même échantillon que dans la planche IV (champ sombre).

Planche VI. — Précipités dans l'alliage aluminium-cuivre (champ sombre).

Planche VII. — Alliage aluminium-argent; épaisseur : 2,5 μ.

Planche VIII. — *a*, épaisseur : 4 μ; *b*, épaisseur : 6 μ; *c*, épaisseur : 9 μ; *d*, lignes de Kikuchi données par un échantillon d'aluminium d'épaisseur $e = 6\,\mu$.

A la vérité, jusqu'à présent, les données que nous avons sur ce point particulier sont essentiellement d'ordre théorique. Il résulte de calculs effectués par différents auteurs ([6]), en modifiant convenablement la théorie dynamique des électrons, que la transparence d'échantillons tels que des cristaux d'oxyde de magnésium (MgO) est environ 3 fois plus grande à 1 MV qu'à 50 kV.

Pour les trois raisons que nous venons d'exposer, on peut s'attendre à ce que le pouvoir de transmission des électrons par un cristal soit considérablement accru sous les tensions de travail que nous utilisons quotidiennement au laboratoire.

Effectivement nous présentons dans cette Note des photographies prises avec des spécimens d'épaisseur inhabituelle en Microscopie électronique. Dans le cas d'alliages aluminium-argent nous avons pu travailler avec des échantillons dont l'épaisseur est voisine de 10 μ.

Tout ce qui précède suppose que l'image formée sur l'écran d'observation du microscope électronique demeure assez lumineuse pour qu'on puisse la mettre au point et la photographier.

A cet égard nous nous trouvons également placés dans des conditions très favorables.

Quand on travaille avec un microscope électronique, à un grandissement déterminé, il faut, pour faire la mise au point, disposer d'un minimum de luminance de l'écran d'observation.

La luminance de l'écran dépend :

*a*. pour une intensité donnée du faisceau d'électrons, de l'énergie de ces électrons, c'est-à-dire de la tension d'accélération V;

*b*. pour une tension fixe V, de l'intensité du faisceau d'électrons, ou plus exactement de la densité des électrons par unité de surface de l'écran.

Il est donc possible d'accroître la luminance de l'écran en augmentant soit l'énergie des électrons incidents, soit l'intensité du faisceau. En fait, dans nos expériences, la luminance de l'écran devient très grande à 1000 kV, même si l'intensité du faisceau n'est que de 1 à 2 μA.

Les images que nous publions dans ce travail ont toutes été prises sous 1 million de volts, sauf la photographie *c* de la planche VIII pour laquelle la tension a été portée à 1200 kV.

La première (*pl.* I) représente un empilement de dislocations dans de l'acier inoxydable.

Les deux suivantes (*pl.* II et III) se rapportent à une même région d'un échantillon d'acier inoxydable que nous avons photographié en champ clair (*pl.* II), puis en champ sombre (*pl.* III). On y voit le pourtour d'un joint de grain dessiné par des franges d'égale épaisseur, ainsi que de nombreuses dislocations. L'épaisseur de cet échantillon n'était que de l'ordre de 0,5 μ.

Les photographies des planches IV et V ont été prises sur un échantillon d'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre. Elles révèlent la présence de nombreuses dislocations en forme de boucles ou d'hélices.

La planche VI reproduit, en champ sombre, une image de précipités dans l'alliage aluminium-cuivre. Ces précipités ont été obtenus par le traitement thermique bien connu. On notera la finesse des détails et le remarquable contraste des images.

Les photographies suivantes [*pl.* VII et VIII (*a*, *b*, *c*)] ont été prises avec divers échantillons d'un alliage aluminium-argent à 25 % d'argent que nous avions déjà étudié au laboratoire ([7]). L'épaisseur de l'échantillon varie de 2,5 à 9 μ. Ces diverses images donnent une grande variété d'informations, précieuses en métallographie.

Le dernier cliché montre un diagramme de diffraction obtenu avec un spécimen monocristallin d'aluminium, d'épaisseur égale à 6 μ. On y voit de très belles lignes de Kikuchi.

*En conclusion*, nous dirons que l'usage des très hautes tensions s'avère déjà extrêmement fructueux pour l'étude des substances cristallines, en particulier des métaux et des alliages. On peut désormais voir en profondeur, au sein même du métal, les défauts de celui-ci : les dislocations en particulier; mais également les phases précipitées à la suite de divers traitements thermiques.

On sait que les dislocations, dues à diverses contraintes extérieures, modifient profondément les propriétés élastiques du métal ou de l'alliage. Nous avons désormais la possibilité d'observer sans difficulté de telles dislocations, d'étudier systématiquement leur apparition et leurs modifications sous l'influence de causes bien définies. Cela fera l'objet de Communications ultérieures.

D'autre part, la structure de très fines plages dans les alliages peut être déterminée par diffraction électronique sur des aires sélectionnées de dimensions infimes.

Il y a là, pour l'étude de divers problèmes que pose la Métallurgie, des perspectives remarquables qui, nous l'espérons, seront la source de nouveaux progrès.

(*) Séance du 20 avril 1964.

([1]) G. Dupouy et F. Perrier, *Ann. Phys.*, 8, 1963, p. 251.

([2]) R. M. Dolby et D. W. Swift, *Proc. Eur. Conf. on Electron Microscopy*, Delft, I, 1960, p. 114.

([3]) A. Séguéla, G. Dupouy et F. Perrier, *Colloque annuel de la Société française de Microscopie électronique*, Toulouse, 15-16 février 1962, p. 32.

([4]) G. Dupouy, F. Perrier, R. Uyeda, R. Ayroles et Mlle A. Bousquet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1511.

([5]) V. E. Cosslett, *J. Roy. Microsc. Soc.*, 81, 1962, p. 1.

([6]) H. Yoshioka, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 618; H. Yoshioka et Y. Kainuma, *Ibid.*, 17, suppl., 1962, p. 136; R. Uyeda, *Ibid.*, 17, suppl., 1962, p. 155; P. B. Hirsch, *Ibid.*, 17, suppl., 1962, p. 143; K. Kohra et H. Watanabe, *Ibid.*, 16, 1961, p. 580; H. Watanabe, A. Fukuhara et K. Kohra, *Ibid.*, 17, suppl., 1962, p. 195; K. Kamiya, *J. Appl. Phys. Japan*, 2, 1963, p. 386; H. Hashimoto, A. Howie et M. J. Whelan, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 967; H. Hashimoto, K. Tanaka, K. Kobayashi, E. Suito, S. Shimadzu et M. Iwanaga, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, suppl., 1962, p. 170.

([7]) G. Dupouy, F. Perrier et N. Takahashi, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 545.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Étude d'une cavité supraconductrice à* 3160 MHz. *Application à la réalisation d'un oscillateur stabilisé en fréquence.* Note (*) de M. NGUYEN TUONG VIET, présentée par M. Louis de Broglie.

1. LE CRYOSTAT. — La figure 1 représente le cryostat et la cavité utilisés dans nos mesures. La cavité en plomb est placée dans une boîte étanche en cuivre. On y introduit de l'hélium gazeux sous la pression de 0,1 mm de mercure pour assurer le contact thermique par conduction entre la cavité et l'hélium liquide. Avec 6 l d'hélium liquide dans le dewar intérieur, le cryostat a une durée de travail de 48 h.

2. LA CAVITÉ. — La cavité est cylindrique, de diamètre 65 mm et de hauteur 92 mm, oscillant sur le mode $TE_{111}$. Ce mode a été choisi parce qu'il conduit à la plus grande économie d'hélium. Ce n'est pas le meilleur pour l'obtention des coefficients de surtension Q élevés parce que la résistance des joints influe et que le champ électrique E n'est pas nul sur les parois. Le mode $TE_{011}$ donnerait des Q bien plus élevés pour le même état de surface puisqu'il élimine ces deux défauts. La cavité est constituée de deux demi-cylindres identiques en plomb très pur (99,999 %), usinés au tour et polis chimiquement. Le plan d'assemblage est un plan de section droite qui n'est traversé par aucune ligne de courant si la symétrie est bien respectée. Les couplages se font à l'aide de deux lignes coaxiales en acier inoxydable court-circuitées aux extrémités, à travers des trous de 3,5 mm de diamètre, percés sur la face supérieure de la cavité.

3. OSCILLATEUR STABILISÉ EN FRÉQUENCE. — La figure 2 représente le schéma de principe de l'oscillateur. La cavité est placée dans la boucle de réaction d'un tube amplificateur à onde progressive. On peut montrer par des calculs précis [(1), (2)] que lorsque les conditions d'amplitude et de phase sont remplies, l'autoexcitation du tube est possible. La fréquence du signal ultra-haute fréquence produit, pilotée par la cavité à très forte surtension est très stable et peut être facilement réglée exactement à la fréquence de résonance de la cavité. L'instabilité en fréquence est due en grande partie à des fluctuations des paramètres électriques et mécaniques du circuit. La présence de la cavité permet de réduire ces fluctuations dans un rapport de 1/Q, d'où l'intérêt d'avoir des Q élevés.

4. MÉTHODES DE MESURE DE Q. — 4.1. *Méthode du décrément classique.* — Pour mesurer des Q très élevés, la méthode la plus employée est celle du décrément. Celle-ci nécessite l'emploi des oscillateurs de mesure à fréquence, à la fois réglable exactement à la fréquence de résonance de la cavité et très stable (meilleur que $10^{-8}$ pour $Q = 10^7$). Si l'oscillateur n'est pas assez stable, l'image de la courbe de décrément bouge sans cesse sur l'écran de l'oscilloscope (*fig.* 4). Les mesures deviennent difficiles et imprécises.

4.2. *Méthode proposée.* — Pour éviter l'emploi d'un tel oscillateur, toujours coûteux et encombrant, nous avons utilisé le procédé original suivant (*fig.* 3) : nous plaçons la cavité de mesure elle-même dans la boucle de réaction d'un tube à onde progressive comme dans le cas de

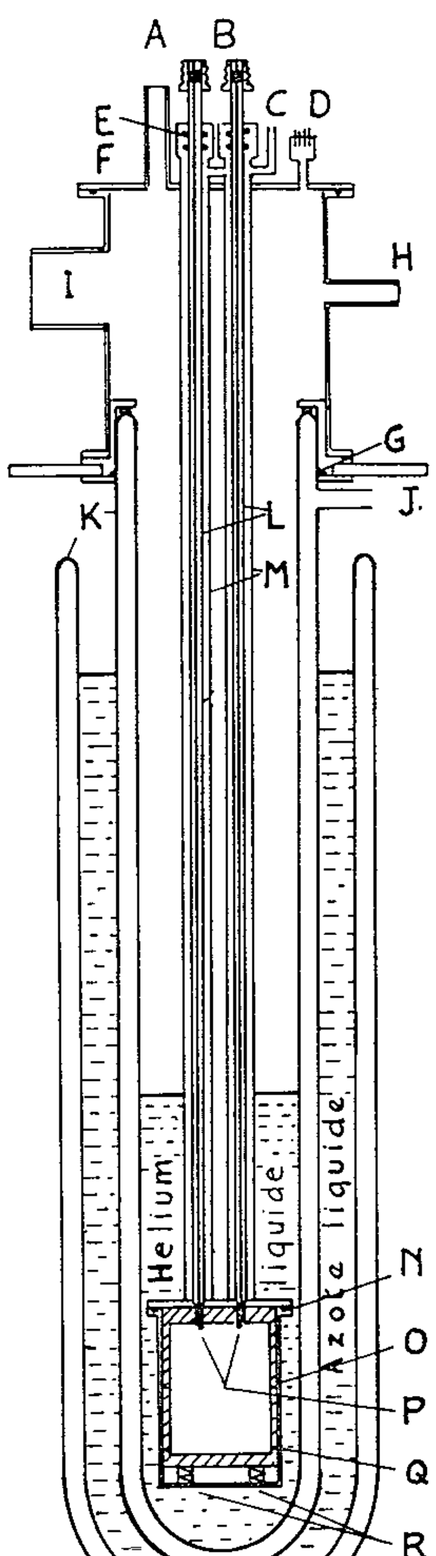



Fig. 1

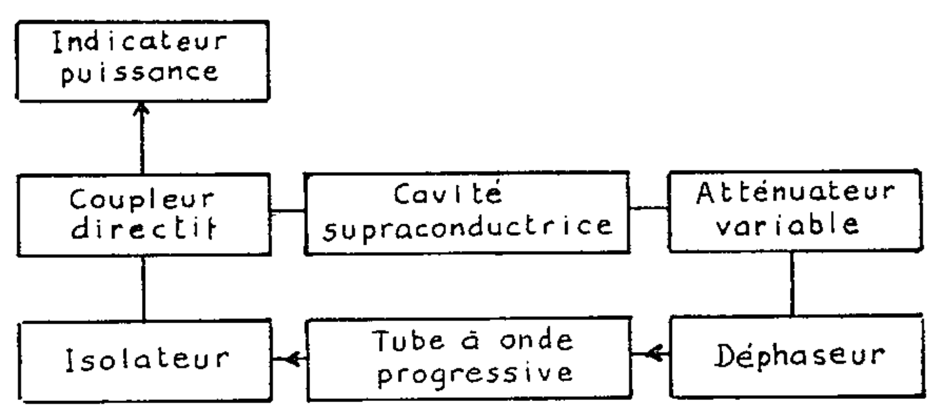



Fig. 2

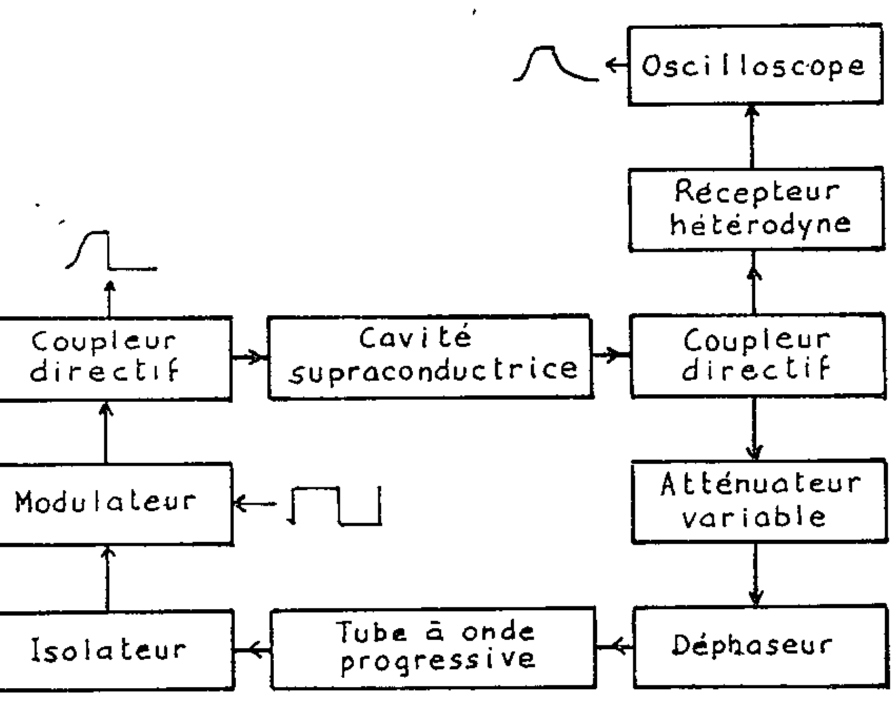



Fig. 3

Fig. 1. — Cryostat et cavité en plomb.

A, passage du tube de transfert d'hélium; B, connecteurs étanches au vide; C, vers pompe à vide et réserve d'hélium gazeux; D, passages électriques étanches; E, F, G, joints toriques; H, vers manomètre; I, vers circuit de récupération; J, vers pompe à vide; K, dewars en pyrex argenté; L, lignes coaxiales en acier inoxydable; M, tubes de support en acier inoxydable; N, joint en indium; O, boîte en cuivre; P, couplages; Q, cavités en plomb; R, ressorts en inconel.

Fig. 2. — Schéma de principe de l'oscillateur.

Fig. 3. — Appareil pour la mesure de Q des cavités supraconductrices.

l'oscillateur, nous modulons ensuite le signal ultra-haute fréquence produit en signaux carrés en plaçant à la sortie du tube un modulateur à cristal. A l'entrée de la cavité, le signal de modulation a la forme de la figure 5. La partie ascendante serait due à l'établissement du régime d'auto-

oscillation du circuit, par contre la partie descendante est extrêmement abrupte. Nous obtenons à la sortie de la cavité, par l'intermédiaire d'un coupleur directionnel et d'un récepteur hétérodyne, une courbe de décrément absolument stable sur l'écran de l'oscilloscope (*fig.* 6). Cette courbe nous fournit le Q en charge de la cavité : $Q_c = 6{,}3 \, . \, 10^6$. Dans les mêmes conditions, la méthode de décrément classique nous donne $Q_c = 6{,}8 \, . \, 10^6$ (*fig.* 7).

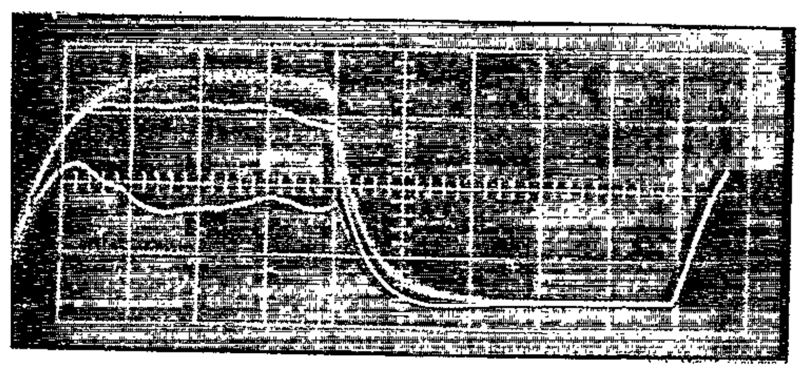


Fig 4

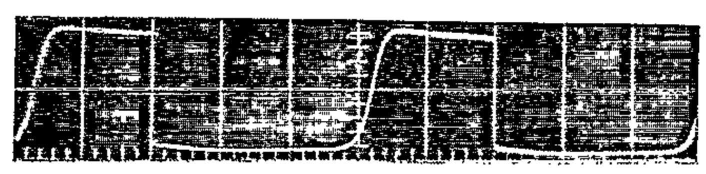


Fig 5

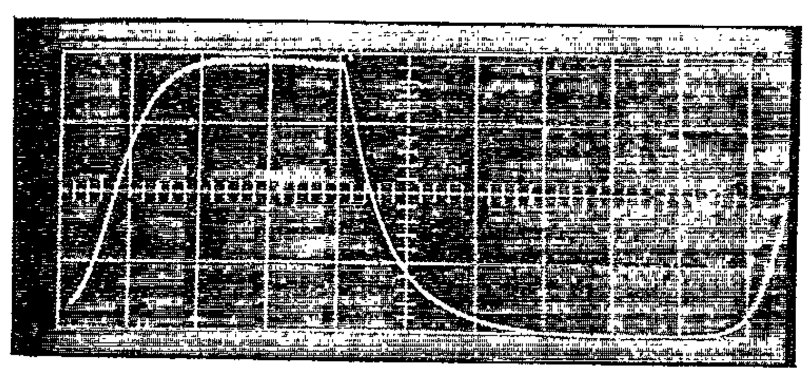


Fig 6

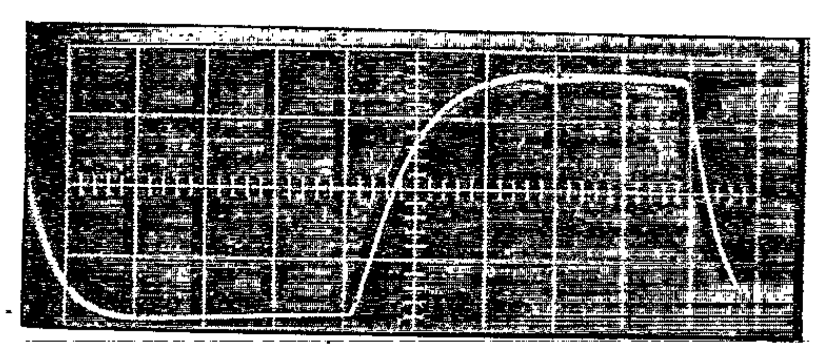


Fig 7

Fig. 4. — Balayage, 1 ms/cm. Fig. 5. — Balayage, 2 ms/cm.
Fig. 6. — Balayage, 1 ms/cm. Fig. 7. — Balayage, 1 ms/cm.

5. Résultats. — 5.1. *Fréquences de résonance de la cavité.* — Aux températures : ambiante (293° K), de l'azote liquide (77,3° K) et de l'hélium liquide (4,2° K), les fréquences de résonance du mode $TE_{111}$ sont respectivement 3137,73, 3156,17 et 3160,28 MHz. Les variations de fréquences mesurées : $\Delta f$ (293-77° K) = 18,4 MHz et $\Delta f$ (293-4,2° K) = 22,6 MHz sont dues principalement au changement de dimensions de la cavité car un calcul simple fait à partir des coefficients de dilatation linéaire du plomb nous donne des variations de 18,1 et 23,9 MHz. La correction de la fréquence de résonance due à la partie imaginaire de l'impédance de surface à 4,2° K est négligeable ($\Delta f/f \sim 1/2Q$), alors qu'elle est de l'ordre de 0,3 MHz à 293° K et de 0,16 MHz à 77,3° K. Même en tenant compte

de ces corrections, il reste un écart entre la prévision et les mesures. Il provient sans doute de l'incertitude sur les coefficients de dilatation.

5.2. *Coefficients de surtension de la cavité :*

| Température (°K) | 293 | 77,3 | 4,2 |
|---|---|---|---|
| Q | 5 300 | 9600 | $16.10^6$ |

La valeur du Q à vide de la cavité à 4,2°K a été trouvée en mesurant les Q en charge : $Q_c$ par la méthode du décrément classique pour différents facteurs de couplage. Quand nous diminuons le couplage en diminuant l'enfoncement des sondes, $Q_c$ augmente de 1,4 à $16.10^6$. La dernière valeur peut être prise comme celle du Q à vide de la cavité, car même si nous diminuons encore le couplage, $Q_c$ n'augmente plus. Cette valeur pourrait être considérée comme très bonne pour le mode $TE_{111}$ adopté, car celles données par Maxwell (3) sont respectivement $10^6$ (mesurée) et $37.10^6$ (calculée).

5.3. *Performances de l'oscillateur.* — L'oscillateur réalisé à l'aide de la cavité en plomb précédente a une stabilité en fréquence de $5.10^{-9}$ par minute et $5.10^{-8}$ par heure à 4,2°K (pour $Q_c = 6{,}3.10^6$). Les stabilités à 293 et 77, 3°K sont respectivement : 3 et $1{,}5.10^{-6}$ par minute. Elles sont améliorées dans un rapport de 2 à 77,3°K et dans un rapport de 600 à 4,2°K (au lieu de $Q_{4,2^\circ K}/Q_{293^\circ K} = 1\,200$ prévu théoriquement). Notons cependant que $5.10^{-9}$ est également la stabilité limite du fréquencemètre que nous utilisons; nous espérons disposer sous peu d'une horloge à ammoniaque pour améliorer la précision de ces mesures.

La puissance disponible à la sortie de l'oscillateur est de 0,8 mW. Elle pourrait être augmentée en utilisant un tube à onde progressive de plus forte puissance et de gain plus élevé, mais la limite est imposée par le comportement des cavités supraconductrices aux fortes puissances.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) H. R. JOHNSON et J. R. WHINNERY, *I. R. E. Trans.*, P. G. E. D.-2, janvier 1953, p. 11-35.

(2) M. S. KHAIKIN, *Cryogenics*, 2, mars 1962, p. 146-152.

(3) E. MAXWELL, *Advances in Cryogenic Engineering*, 6, Plenum Press, 1961, p. 154-165.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences,*
B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur le mécanisme de la fluorescence retardée des carbures aromatiques dans le cas des solutions rigidifiées.* Note (*) de MM. **François Dupuy**, **Robert Lochet** et **Auguste Rousset**, Correspondant de l'Académie.

L'étude de la fluorescence retardée du chrysène en solution alcoolique dans l'intervalle (— 196, + 20°C) et l'effet du benzène sur la fluorescence retardée des solutions cristallisées à — 196°C ont montré qu'en l'absence de phénomènes de diffusion c'est aux couples de molécules voisines qu'on doit attribuer la fluorescence retardée de faible intensité qu'on observe seulement avec les solutions vitreuses.

On désigne sous le nom de « fluorescence retardée » une émission de même composition spectrale que la fluorescence directe (transition $S^* \rightarrow S$) mais dont la durée de vie est beaucoup plus longue, $10^{-3}$ à quelques secondes au lieu de $10^{-8}$ s; on peut donc isoler facilement la fluorescence retardée par l'emploi d'un phosphoroscope.

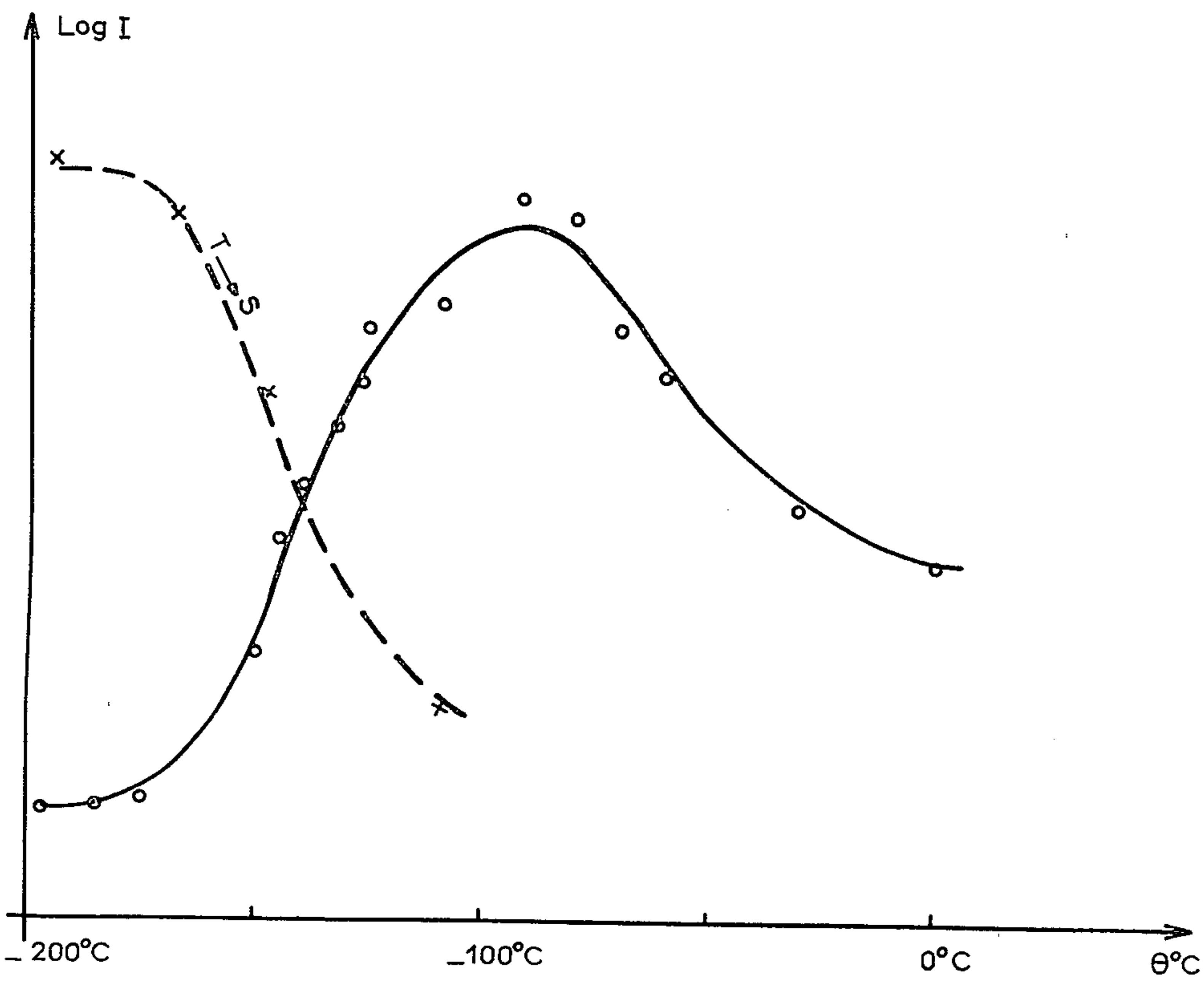
Ce type d'émission a été découvert par C. A. Parker et C. G. Hatchard (1) dans les solutions fluides de carbures benzéniques, par B. Muel (2) dans les solutions vitreuses de 3.4-benzopyrène à 77°K et par S. Czarnecki (3) avec le naphtalène en solution solide dans le méthacrylate de méthyle, aussi bien à la température de l'azote liquide qu'à la température ordinaire. Plus récemment, T. Azumi et S. P. Glynn (4) ont étudié cette fluorescence retardée dans les solutions vitreuses de quelques carbures aromatiques à la température de l'azote liquide.

Pour tous ces auteurs cette émission est due à l'annihilation de l'énergie électronique de deux molécules portées dans l'état triplet le plus bas, qui porte l'une des molécules dans l'état singulet, tandis que l'autre est ramenée à l'état fondamental. Avec les molécules aromatiques à noyaux condensés, cette annihilation devient très probable si les deux molécules s'approchent suffisamment, leurs plans restant parallèles [Colpa (5)]. A l'appui de cette hypothèse, C. A. Parker (1) et B. Muel (2) ont montré que la durée de vie de la fluorescence retardée était sensiblement la moitié de celle de la phosphorescence $T \rightarrow S$ et que le rendement de cette émission, qui fait intervenir deux molécules excitées, augmentait proportionnellement à l'énergie excitatrice et à la concentration.

Mais le mécanisme de cette annihilation doit revêtir une forme très différente suivant qu'il s'agit de solutions fluides où l'on peut invoquer la rencontre, sous l'effet de la diffusion, des molécules dans l'état triplet, ou de solutions rigidifiées à 77°K où les phénomènes de diffusion sont supprimés. C'est pour essayer de préciser ce mécanisme que nous avons étudié d'une part la fluorescence retardée d'une solution alcoolique de chrysène dans l'intervalle (— 196, + 20°C) et d'autre part l'effet important du benzène sur la fluorescence retardée de différents carbures aromatiques en solutions cristallisées à la température de l'azote liquide.

1. *Fluorescence retardée d'une solution alcoolique de chrysène.* — Nous avons d'abord vérifié, sur des solutions rigidifiées à la température de l'azote liquide (— 196°C), que le rendement de la fluorescence retardée augmentait comme la concentration et comme le carré de l'excitation.

Sur un même échantillon de solution soigneusement dégazé, de concentration $10^{-3}$ mole/l, nous avons pu mesurer le rapport des durées de vie de la fluorescence retardée et de la phosphorescence (transition T → S), dans tout l'intervalle de température (— 196, + 20°C) ([6]). Quoique les durées de vie aient varié de $1,8.10^{-3}$ à 2 s, leur rapport reste sensiblement voisin de 0,5.




Variation, avec la température, de l'intensité de la phosphorescence T → S (+) et de la fluorescence retardée (○).

Nous avons également étudié la variation, avec la température, de l'intensité de ces deux émissions. Lorsque la température augmente, l'intensité de la phosphorescence diminue constamment tandis que l'intensité de la fluorescence retardée, d'abord très faible dans les solutions rigidifiées à des températures voisines de — 196°C, augmente rapidement vers — 140°C pour atteindre un maximum très plat vers — 100°C (*fig.* 1). La partie de la courbe relative à l'intervalle (— 100, + 20°C) a le même aspect que celle publiée par C. A. Parker et C. G. Hatchard ([1]) et relative à l'anthracène par exemple.

Dans l'intervalle (— 196, — 140°C) où nous obtenons sensiblement la même courbe avec des solutions non dégazées, nos résultats sont en bon accord avec les mesures de B. Muel (²) sur les solutions de 3.4-benzopyrène; mais en utilisant une solution soigneusement dégazée, nous évitons la brusque chute d'intensité à — 130°C observée par cet auteur. On doit admettre que l'extinction de la fluorescence retardée par l'oxygène dissous devient efficace aux températures supérieures à — 130°C qui est la température à laquelle commence la diffusion. Ainsi dans les solutions rigidifiées, entre — 130 et — 196°C, on ne peut invoquer la rencontre, par diffusion, de deux molécules dans l'état triplet.

2. *Étude des solutions cristallisées : Effet du benzène.* — En l'absence de diffusion, les mécanismes invoqués pour l'annihilation de deux états triplets se ramènent à trois : transfert T → T d'énergie électronique entre les molécules dissoutes [B. Muel (²)], interaction de résonance directe entre deux molécules dans l'état T [T. Azumi et S. P. Mc Glynn (⁶)] formation de couples de molécules voisines au moment de la solidification (B. Muel).

On sait [V. L. Ermolaev (⁷)] que les transferts T → T entre molécules de soluté dans un milieu vitreux sont dus à un phénomène de résonance d'échange, par opposition au phénomène de résonance inductive qu'on observe pour les transferts $S^* \to S$, et qu'en conséquence les transferts T → T ne peuvent se produire qu'à des distances de l'ordre des dimensions moléculaires. Ces transferts sont peu probables aux concentrations où nous opérons. Si l'on remplace le solvant vitreux par un solvant cristallisé (carbure saturé) où chaque molécule de soluté vient occuper un site bien déterminé dans la maille du cristal solvant, on ne doit pas modifier les transferts d'énergie inductive ni l'interaction de résonance directe; mais par contre, en choisissant convenablement le solvant, on doit supprimer les couples car les molécules de soluté se trouvent rigoureusement isolées et identiquement environnées à l'intérieur de la maille du solvant comme le prouve la finesse des bandes de luminescence (⁸). Effectivement, quand on passe des solutions alcooliques aux solutions de même concentration de naphtalène dans le pentane-*n* et de phénanthrène ou de chrysène dans l'heptane-*n*, on observe la disparition de la fluorescence retardée.

Si à la solution de chrysène dans l'heptane on a ajouté au préalable du benzène à la concentration $C = 10^{-3}$ M, on retrouve la fluorescence retardée du chrysène dans ce mélange cristallisé à — 196°C, mais d'une part, les bandes sont aussi larges que dans la solution alcoolique (alors que la fluorescence directe et la phosphorescence sont constituées par des bandes fines) et d'autre part le spectre retardé est décalé, par rapport à la fluorescence directe, de 160 $cm^{-1}$ vers le rouge.

Ce résultat montre que des molécules de chrysène qui sont à l'origine de la fluorescence retardée, ne sont plus isolées dans la maille cristalline de l'heptane solide, mais sont entourées comme dans un solvant vitreux, d'un mélange désordonné de molécules de benzène et d'heptane.

Des résultats analogues ont été obtenus en ajoutant du benzène à nos solutions de naphtalène dans le pentane et de phénanthrène dans l'heptane.

On peut admettre que le benzène joue le rôle d'un solvant préférentiel des carbures aromatiques, et rapproche les molécules de chrysène avant de les précipiter au hasard au moment de la cristallisation, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de paires de molécules voisines. Corrélativement, avec une solution de chrysène dans l'heptane « dopée au benzène », on obtient une fluorescence retardée environ cinq fois plus intense qu'avec la solution alcoolique de même concentration ([9]).

Mais on sait que le cyclohexane cristallisé constitue une excellente matrice pour la molécule de benzène, comme le prouvent la finesse et l'intensité des bandes d'émission et d'absorption à — 196°C [C. Courpron, R. Lochet, Y. Meyer et A. Rousset ([10])]. Les molécules de benzène, ajoutées à la solution cyclohexanique de chrysène, sont, au moment de la cristallisation, réparties dans les sites du réseau cristallin du cyclohexane et ne viennent pas envelopper des molécules de chrysène. C'est pourquoi lorsqu'on ajoute du benzène aux solutions cyclohexaniques de chrysène on n'observe pas la fluorescence retardée du chrysène dans le mélange rigidifié.

3. *Fluorescence retardée sensibilisée.* — Parker et Hatchard ([1]) ont montré que dans les solutions alcooliques fluides de phénanthrène, c'est en définitive la fluorescence retardée de l'anthracène impureté qu'on observe, tandis qu'au-dessous de — 56°C la fluorescence retardée est due aux seules molécules de phénanthrène. Dans les solutions vitreuses rigidifiées à — 196°C c'est uniquement la fluorescence du phénanthrène que nous observons, même si la solution renferme un peu d'anthracène.

Si à une solution dans l'heptane d'un phénanthrène renfermant $10^{-6}$ parties d'anthracène on ajoute $10^{-3}$ parties de benzène, on observe à — 196°C les spectres de fluorescence du phénanthrène et de l'anthracène aussi bien en fluorescence directe, qu'en fluorescence retardée. En l'absence de benzène, on n'observe aucune fluorescence retardée mais dans la fluorescence directe on retrouve les spectres des deux carbures. Si l'on explique la fluorescence sensibilisée, directe ou retardée, par un transfert à longue distance de résonance inductive entre les molécules de phénanthrène dans l'état $S^*$ et les molécules d'anthracène dans l'état fondamental, il faut admettre que ces transferts sont favorisés par le parallélisme des plans moléculaires du donneur (phénanthrène) et de l'accepteur (anthracène) dans le réseau cristallin de l'heptane.

(*) Séance du 20 avril 1964.

([1]) C. A. PARKER et C. G. HATCHARD, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 147 et 386; *Proc. Roy. Soc.*, A, 269, 1962, p. 574; *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2056; *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 284. — C. A. PARKER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 276, 1963, p. 125; *Nature*, 200, 1963, p. 331.

([2]) B. MUEL, *Thèse*, Paris, 1962; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3149.

([3]) S. CZARNECKI, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 9, 1961, p. 561.

([4]) T. AZUMI et S. P. MC GLYNN, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2773 et 39, 1963, p. 1186.

([5]) J. COLPA, *Ve Congrès Européen de Spectroscopie moléculaire*, Amsterdam, 1961.

([6]) L'appareil utilisé est celui mis au point par A. Martinez [*Comptes rendus*, 255, 1962, p. 491; *J. Phys. Rad.*, (Phys. appl.), 24, 1963, p. 117 A] : on éclaire la solution par des éclairs brefs de grande puissance et sur l'écran d'un oscilloscope, on étudie la courbe des variations avec le temps, des différents flux luminescents retardés reçus par un photomultiplicateur.

([7]) V. L. ERMOLAEV, *Soviet-Physics Uspekhi*, 80, 1963, p. 333.

([8]) Les transferts T → T du type benzophénone-naphtalène, étudiés par V. L. Ermolaev et A. Terenin (*J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 698) en solution vitreuse sont pratiquement supprimés dans les solutions cristallisées de même concentration.

([9]) En plaçant sur le faisceau excitateur une cuve de solution cyclohexanique de benzène on ne modifie pas l'intensité de la fluorescence retardée. Comme dans ces conditions, les molécules de benzène ne sont pas portées dans l'état excité S* (et, par conséquent, dans l'état T) on doit exclure tout phénomène de fluorescence sensibilisée par le benzène.

([10]) C. COURPRON, R. LOCHET, Y. MEYER et A. ROUSSET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3095 et 3549.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre visible de la molécule* CuS. Note (*) de M. **Michel Biron**, transmise par M. Auguste Rousset.

A l'aide d'un four de King en atmosphère d'argon, nous avons obtenu, vers 2 000°C, un spectre de bandes nouvelles attribuées à la molécule CuS. Classification de ces bandes en deux systèmes par analyse vibrationnelle. L'étude du déplacement isotopique vibrationnel dû au cuivre confirme l'hypothèse de la molécule CuS.

A l'aide d'un four de King, nous avons étudié, en émission, un spectre de bandes nouvelles que nous attribuons à la molécule CuS. Sous une pression absolue d'argon de 4,5 atm., ce spectre apparaît vers 2 000°C, lorsque le four est chargé avec du sulfure cuivreux ou avec un mélange de soufre et de cuivre. Si la purification du four est suffisante, ce spectre n'apparaît pas en présence de cuivre seul ou de soufre seul; mais lorsque la purification du four est incomplète, les spectres de CuS et de CuH apparaissent simultanément en présence de cuivre seul. Cette observation s'explique immédiatement par la libération de produits sulfurés et hydrogénés durant le chauffage du tube de carbone constituant le four lorsqu'il est insuffisamment purifié.

Nous avons effectué une première étude à l'aide d'un spectrographe à trois prismes de verre, donnant une dispersion de 20 Å/mm au voisinage de 5 650 Å. L'utilisation d'un spectre cannelé de référence donné par un étalon de Fabry-Pérot éclairé en lumière blanche [1] a facilité la mesure des nombres d'ondes. Un montage provisoire à réseau plan par réflexion, utilisant le collimateur et la chambre photographique du spectrographe précédent, nous a permis une étude à plus grande dispersion (3,84 Å/mm). Le spectre de référence utilisé est celui de l'arc au fer.

Le spectre visible étudié se compose de bandes situées dans la région spectrale 5 375-5 900 Å environ. Toutes ces bandes sont dégradées vers les grandes longueurs d'ondes. L'analyse vibrationnelle permet de les classer en deux systèmes que nous désignerons par A et B. Chaque bande comporte une tête Q et une tête R distantes d'environ 10 kaysers. L'étude à grande dispersion met en évidence un dédoublement de chaque tête, dédoublement croissant lorsqu'on s'éloigne de la bande 0-0. Il s'agit donc d'un effet isotopique qui apporte une confirmation à l'analyse vibrationnelle.

*Système A :* Nombres d'ondes (en kaysers) des têtes Q et R correspondant à l'isotope le plus abondant :

| Bande. | $\nu_Q$. | $\nu_R$. |
|---|---|---|
| 0-2 | *17 102 | – |
| 0-1 | 17 514,3 | 17 523,9 |
| 1-2 | 17 474,5 | 17 483,6 |
| 2-3 | 17 430,7 | 17 439,3 |

| Bande. | $\nu_Q$. | $\nu_R$. |
|---|---|---|
| 0-0 | 17 925,6 | 17 933,6 |
| 1-1 | 17 881,6 | 17 889,8 |
| 1-0 | 18 293,3 | 18 300,0 |
| 2-1 | 18 242,8 | 18 249,6 |
| 3-2 | *18 188,9 | *18 195,0 |
| 4-3 | *18 130,8 | *18 135,8 |
| 3-1 | *18 595 | - |
| 4-2 | *18 537 | - |
| 5-3 | *18 464 | - |
| 6-4 | *18 393 | - |

Les valeurs des fréquences précédées d'un astérisque correspondent à des déterminations peu précises : certaines bandes ne sont discernables qu'à faible dispersion; d'autres bandes ont leurs structures de rotation imbriquées les unes dans les autres et leurs têtes ne sont pas nettes.

*Système B :* Nombres d'ondes (en kaysers) des têtes Q et R correspondant à l'isotope le plus abondant :

| Bande. | $\nu_Q$. | $\nu_R$. |
|---|---|---|
| 0-1 | 17 083,1 | 17 093,1 |
| 1-2 | 17 045,0 | 17 053,8 |
| 2-3 | 17 002,1 | 17 011,2 |
| 0-0 | 17 493,0 | 17 501,9 |
| 1-1 | 17 450,5 | 17 459,2 |
| 1-0 | 17 860,8 | 17 868,4 |
| 2-1 | *17 812,4 | *17 818,4 |
| 3-2 | *17 758,4 | *17 766,0 |
| 4-3 | *17 701,8 | *17 709,1 |

Même remarque que précédemment pour les valeurs précédées d'un astérisque.

Les niveaux correspondant aux têtes Q sont bien représentés par les formules ci-dessous :

Pour le système A :

$$\nu_e = 17\,945{,}79 + 375{,}80\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 3{,}80\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left[415{,}00\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - 1{,}75\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right].$$

Pour le système B :

$$\nu_e = 17\,512{,}90 + 374{,}64\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 3{,}52\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left[413{,}40\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - 1{,}65\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right].$$

Les écarts par rapport aux valeurs expérimentales sont de l'ordre d'un kayser en général.

La détermination expérimentale des déplacements isotopiques de vibration $\Delta\nu_A$ et $\Delta\nu_B$ des têtes Q des bandes 0-1 des systèmes A et B donne respectivement :

$$\Delta\nu_A = 2{,}05 \pm 0{,}16 \text{ kaysers,}$$
$$\Delta\nu_B = 2{,}08 \pm 0{,}15 \text{ kaysers.}$$

Ces valeurs permettent de confirmer l'attribution du spectre à la molécule CuS ($^{63}Cu^{32}S$ et $^{65}Cu^{32}S$). En effet, dans cette hypothèse, le calcul (²) conduit aux valeurs théoriques :

$$\Delta\nu_A = 2{,}12 \text{ kaysers,}$$
$$\Delta\nu_B = 2{,}11 \text{ kaysers}$$

qui sont en très bon accord avec les valeurs mesurées. D'autre part, bien que la mesure des intensités n'ait pas été faite, on peut constater qualitativement que le rapport des intensités des deux têtes Q de chacune des bandes 0-1 des systèmes A et B a bien le même ordre de grandeur que le rapport des abondances naturelles des isotopes du cuivre (69 % de $^{63}Cu$ et 31 % de $^{65}Cu$).

L'aspect des bandes et la quasi-identité des constantes $\omega'$, $\omega''$, $\omega' x'$, $\omega'' x''$, pour les deux systèmes A et B conduit à considérer que ces derniers correspondent à une transition unique vraisemblablement une transition $^2\Pi - ^2\Sigma$.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(¹) J. Schiltz, *Thèse*, Lille, 1962, p. 5-7.

(²) G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, 1950.

*(Laboratoire de Physique expérimentale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'isomérie de rotation des chlorures allyliques.* Note (*) de MM. **Enrique Meléndez** et **Charles Prévost**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des spectres infrarouges du chloro-1 méthyl-3 butène-2 et du chloro-3 méthyl-3 butène-1 semble confirmer l'hypothèse de l'existence des configurations privilégiées dans ce type de composés allyliques.

Pour une meilleure connaissance des mécanismes de réaction de substitution des chlorures allyliques, il nous a semblé utile d'étudier leur configuration spatiale à l'aide de la spectrographie infrarouge. L'existence d'isomères de rotation est théoriquement prévisible dans ce type de chlorures (1), mais dans les rares Mémoires relatifs à leurs spectres infrarouges [(2), (3), (4)], cette possibilité n'a même pas été envisagée.

C'est pourquoi nous avons réalisé les spectres du chloro-1 méthyl-3 butène-2 et du chloro-3 méthyl-3 butène-1, ainsi que ceux des hydrocarbures et alcools correspondants, en vue d'étudier la région de vibrations de valence C—Cl et éventuellement les régions où l'existence de formes privilégiées de rotation serait susceptible de modifier les fréquences de vibration habituellement admises.

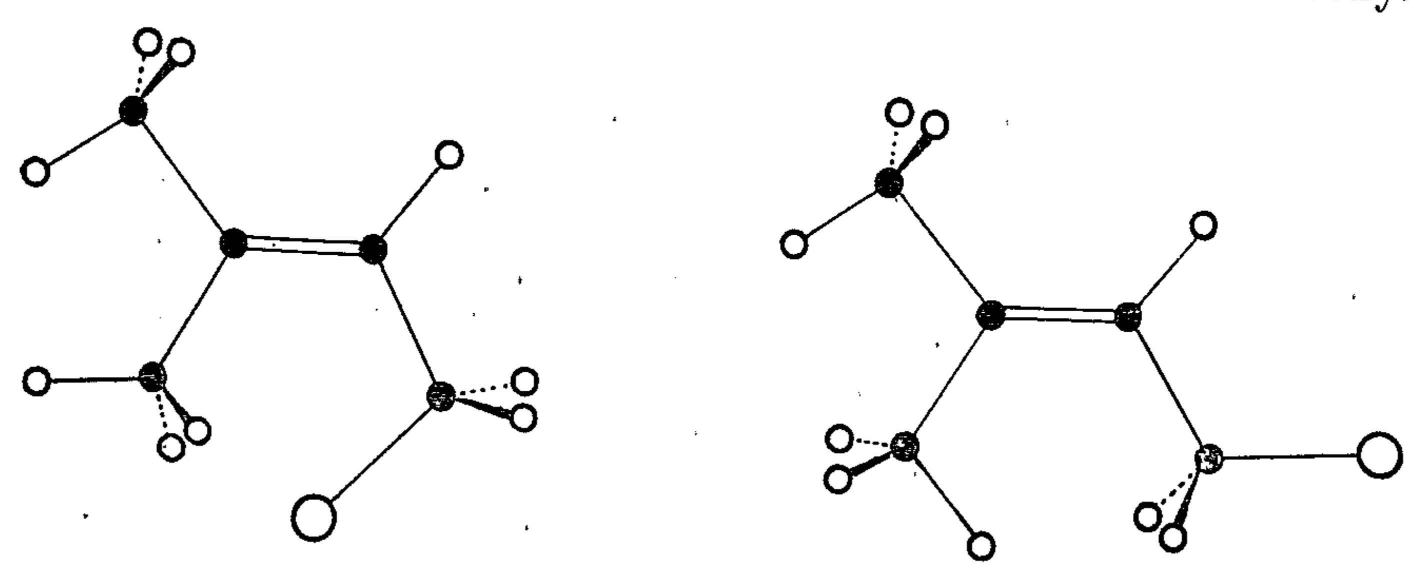
Nous avons exploré le domaine 2-25 μ avec un spectrographe Perkin-Elmer double faisceau simple passage (modèle 21 A), muni de prismes de $CaF_2$, NaCl et KBr. Nous avons utilisé comme références les bandes caractéristiques de $NH_3$, HCl, $CO_2$, polystyrène et de la vapeur d'eau. Les produits ont été examinés à l'état liquide pur et en solution dans $CCl_4$, avec des cuves d'absorption en NaCl et KBr.

Nous avons étudié d'abord la région 13-20 μ, où doit se trouver la vibration de valence C—Cl. Le spectre de $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2Cl$ présente deux bandes situées, l'une à 764 et l'autre, beaucoup plus intense, à 668 $cm^{-1}$, qui n'existent pas dans le spectre de l'hydrocarbure correspondant. Dans l'alcool $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2OH$ on note à 774 $cm^{-1}$ une bande assez forte, mais elle peut être attribuée à une vibration de déformation gauche OH.

Dans le spectre du chlorure tertiaire $(CH_3)_2C(Cl){-}CH{=}CH_2$, nous avons observé une bande intense à 583 $cm^{-1}$ et une très faible à 612 $cm^{-1}$. L'hydrocarbure et l'alcool correspondants sont transparents dans cette région.

Il semble donc, à première vue, que chaque chlorure se trouve sous deux configurations spatiales différentes; mais, comme les bandes les plus intenses sont celles situées aux fréquences les plus basses, les positions avantagées ou privilégiées correspondraient à des configurations gauches ou éclipsées (5).

Les modèles moléculaires Leybold et les stéréomodèles selon Dreiding (Büchi) montrent que, dans le chlorure tertiaire, ces configurations sont stériquement réalisables, tandis que dans le primaire, il doit exister une interaction entre le chlore et le méthyle en $\gamma$ du carbone fonctionnel. Comme, par ailleurs, les spectres de résonance magnétique nucléaire (") nous ont permis de vérifier la non-équivalence des deux méthyles du

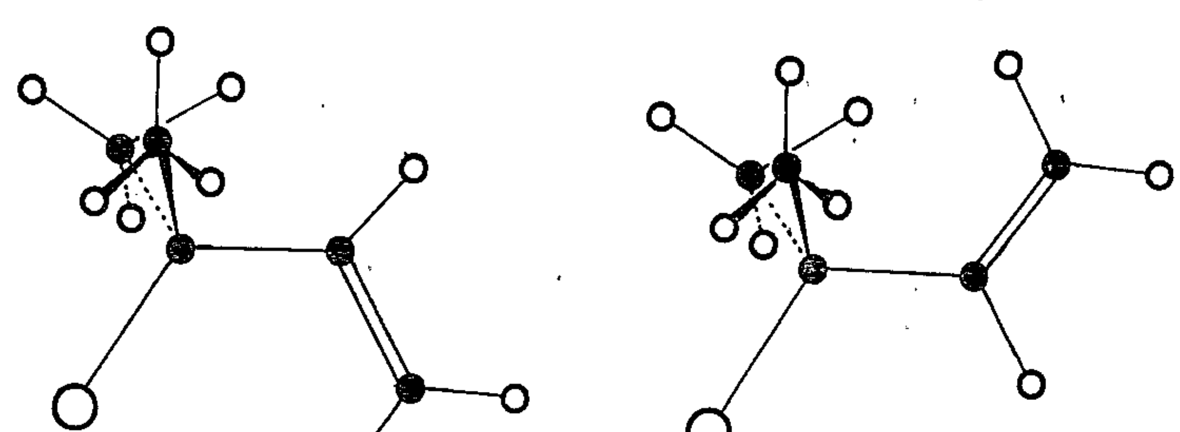


a b

Fig. 1. — Configurations éclipsée et *trans* du chloro-1 méthyl-3 butène-2

chlorure primaire, nous avons voulu étudier la région des vibrations de valence C—H vers 3 000 $cm^{-1}$.

En plus des bandes dues aux C—H éthyléniques, nous avons relevé dans le spectre du chlorure tertiaire, trois absorptions fortes à 2 973, 2 924 et 2 868 $cm^{-1}$ et, dans celui du primaire, six bandes aussi intenses à 2 981, 2 973, 2 933, 2 916, 2 889 et 2 858 $cm^{-1}$. Dans les hydrocarbures et les



a b

Fig. 2. — Configurations éclipsée et *trans* du chloro-3 méthyl-3 butène-1.

alcools, nous retrouvons ces mêmes bandes, quoique parfois légèrement déplacées.

Nous avons pensé que, dans les composés dont la double liaison est à l'intérieur de la chaîne, les vibrations de valence symétrique et antisymétriques du groupe méthyle se dédoublent à cause de la non-équivalence des deux méthyles. Cette non-équivalence serait due à la différente position

des deux méthyles par rapport aux substituants de l'autre carbone éthylénique, qui peut entraîner des interactions stériques et électrostatiques entre le méthyle et le groupe $CH_2X$ en position *cis* de la double liaison.

Dès lors, il paraît logique que la configuration la plus probable soit celle pour laquelle la liaison C—Cl est éclipsée par rapport à la double liaison, car elle rend compte d'une attraction électrostatique entre le chlore et vraisemblablement deux des hydrogènes du groupe méthyle. La position *trans*, moins empêchée stériquement est, par contre, désavantagée du fait des répulsions existant entre les hydrogènes du groupe $—CH_2X$ et ceux du méthyle qui se trouvent directement opposés.

Nous avons examiné aussi les vibrations de valence de la double liaison, et nous avons constaté que les six composés étudiés présentent, dans la région caractéristique de vibration de leur double liaison, deux bandes facilement repérables dans les alcools et les chlorures, et à peine séparées dans les hydrocarbures. Il n'est pas impossible qu'il s'agisse là encore d'un dédoublement imputable à l'existence d'isomères de rotation avec des liaisons éthyléniques légèrement perturbées.

Ces premiers résultats semblent confirmer l'hypothèse de l'existence d'isomères de rotation dans les chlorures allyliques. Il est vraisemblable que, dans ce cas, les configurations privilégiées ne sont pas les mêmes que dans les composés analogues saturés, ce qui rend plus difficile le problème d'attribution des bandes. Toutefois, nos expériences nous ouvrent le champ à une analyse plus fine du phénomène, en vue de sa généralisation à d'autres structures allyliques plus compliquées.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) J. Lecomte, *Hand. Phys.*, 26, Springer Verlag, Berlin, 1958, p. 427.

(2) H. V. Thompson et P. Torkington, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1946, p. 432.

(3) L. F. Hatch et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 727; 74, 1952, p. 123, 2911 et 3328.

(4) U. Mazzucato, A. Foffani, A. Iliceto et G. Svegliardo, *Proc. IVth Intern. Meeting Mol. Spectroscopy*, Bologna, 1959, Pergamon Press Ltd, London, 1962, p. 861.

(5) S. Mizushima, T. Shimanouchi, K. Makamura, M. Hayashi et S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 970.

(6) E. Meléndez, Recherches inédites.

(*Laboratoire de Chimie Organique I, Sorbonne,* 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par microscopie électronique de la structure des silicates de sodium vitreux.* Note (*) de MM. **Thach Lan Tran** et **Claude Sella**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étude par microscopie électronique de la structure des silicates de sodium vitreux dont la teneur molaire en $Na_2O$ varie de 10 à 25 %, montre que ces verres sont constitués de deux principaux éléments de structure qui sont des groupes de silice $SiO_2$ et des groupes de trisilicate de sodium ($Na_2O$; 3 $SiO_2$) formant des domaines dont les dimensions dépendent de la durée du traitement thermique du verre. Cette étude suggère une nouvelle interprétation du changement brusque de la pente des courbes représentant les variations du logarithme du coefficient de viscosité et les variations du coefficient de dilatation thermique des silicates fondus en fonction de la concentration en oxyde alcalin.

Il est généralement admis que dans le réseau vitreux des silicates alcalins, un certain nombre d'ions oxygène sont liés unilatéralement aux ions silicium. Ces liaisons et les ions alcalins sont-ils distribués de façon statistique dans toute la masse du verre, ou sont-ils groupés dans des zones préférentielles ? Autrement dit, existe-t-il des composés définis dans les verres alcalino-silicatés ?

Selon Zachariasen et Warren [(1), (2)] les ions alcalins sont répartis de façon statistique. Huggins, Kuan-Han-Sun et Silverman (3) pensent que les verres du système $SiO_2$-$Na_2O$ doivent contenir, suivant leur composition, des éléments de structure qui sont, soit des feuillets, soit des chaînes, soit des anneaux formés de plusieurs tétraèdes $SiO_4^{4-}$. Dietzel (4) admet que les ions $Na^+$ sont distribués de façon statistique quand la concentration en $Na_2O$ est inférieure à 15 % mole. Dans un verre contenant plus de 15 % en moles de $Na_2O$, on aurait : des groupes $SiO_2$ constituant un réseau tridimensionnel, des groupes —Si—O—Na assemblés en réseau bidimensionnel et des groupes $\rangle Si \langle {}^{ONa}_{ONa}$ formant un réseau unidimensionnel.

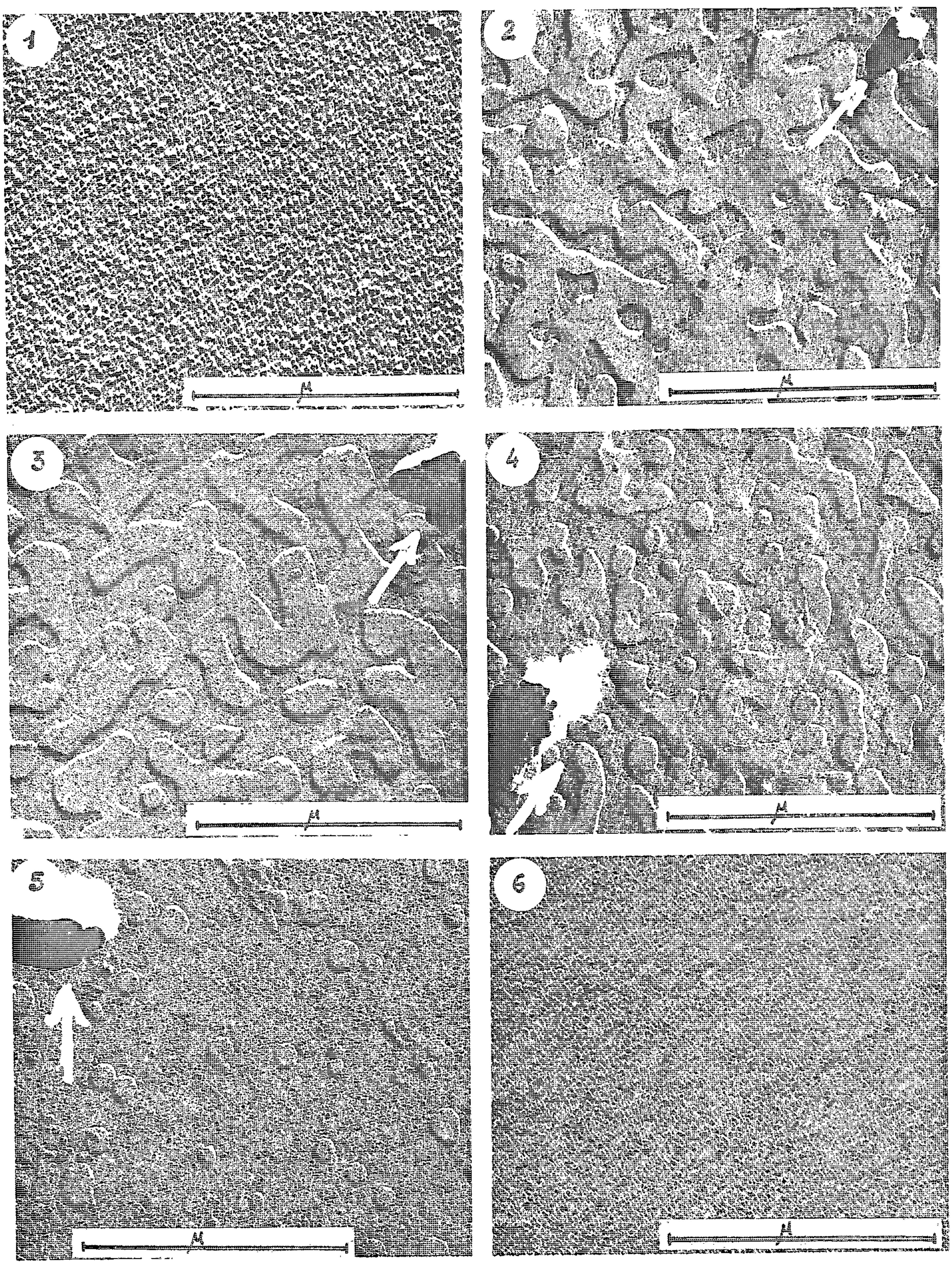
Pour Porai-Koshits (5) les verres de silicates de sodium contenant de 0 à 50 % d'oxyde de sodium sont composés de cristallites de $SiO_2$ et de métasilicate ($SiO_2$—$Na_2O$) reliés entre eux par des zones graduellement désordonnées physiquement et chimiquement.

Toutes ces interprétations, excepté celle de Dietzel, ne tiennent pas compte des propriétés telles que la viscosité, le coefficient de dilatation thermique, etc., des silicates alcalins fondus. Or, les courbes représentant

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1-6. — Surface de fracture légèrement attaquée par de l'acide fluorhydrique dilué : d'un verre de silicate de sodium recuit (*fig.* 1), du verre n° 1 traité à 700°C pendant 4 h (*fig.* 2), du verre n° 2 traité à 700°C pendant 4 h (*fig.* 3), du verre n° 3 traité dans les mêmes conditions (*fig.* 4), du verre n° 4 traité à 660°C pendant 20 h (*fig.* 5), du verre n° 5 recuit (*fig.* 6).

Les flèches montrent les grains de verre servant à repérer la direction de l'ombrage.


1
μ
2
μ
3
μ
4
μ
5
μ
6
μ

la variation du logarithme de la viscosité ou celle du coefficient de dilatation thermique ([6]) en fonction de la composition du mélange ($SiO_2 + Na_2O$) présentent aux environs de 12 % de $Na_2O$ un brusque changement de pente; ce changement brusque a été interprété [([1]), ([6])] comme résultant d'un changement de structure. Ainsi Bockris et coll. admettaient qu'aux concentrations inférieures à 10 % de $Na_2O$, on a affaire à une structure désordonnée du type Zachariasen, aux concentrations supérieures à 10 % de $Na_2O$, il se forme des anions discrets du type $(Si_{18}O_{39})^{6-}$ ou $(Si_{15}O_{33})^{6-}$, etc., dans les silicates fondus. Dans la mesure où l'on admet que le verre solide contient les mêmes éléments de structure que le liquide, il faut tenir compte du changement brusque de la pente des courbes représentant les variations de log $\eta$ ou du coefficient de dilatation thermique en fonction de la composition des silicates fondus dans toute interprétation de la structure des verres de silicates alcalins. Cette dernière étant encore mal connue, nous avons pensé que l'étude par microscopie électronique de l'évolution de la structure des silicates de sodium vitreux en fonction de leur composition chimique et de leur passé thermique pourrait apporter des informations supplémentaires.

Dans ce but nous avons utilisé la méthode des répliques des surfaces de fracture ([7]) pour examiner la structure interne de nos verres. Comme nous le verrons plus loin, ils présentent des domaines de compositions chimiques différentes, mais leur comportement vis-à-vis de la propagation de la fracture doit être très voisin, de telle sorte que la fracture les traverse de part en part sans les contourner. En effet, l'examen des répliques des surfaces de fracture faite sous vide ne révèle pas de façon nette les structures caractéristiques. C'est pourquoi nous avons attaqué très légèrement ces surfaces par une solution diluée d'acide fluorhydrique avant de faire la réplique. Après une telle attaque, tous les verres étudiés dont la composition molaire est donnée dans le tableau I, sauf le verre n° 5, présentent une structure granulaire assez uniforme, avec des domaines qui ont des dimensions de quelque 200-300 Å lorsqu'ils sont recuits à 550° (*fig.* 1).

TABLEAU I.

| | | Verre n° | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
| Composition molaire. | $SiO_2$........ | 90,9 | 88,5 | 86,6 | 80,5 | 75,1 |
| | $Na_2O$....... | 9,1 | 11,5 | 13,4 | 19,5 | 24,9 |

Quand on chauffe les verres n$^{os}$ 1 à 4 à une température comprise entre 580 et 700°C pendant un temps qui varie de 1 h jusqu'à 80 h, ils dévitrifient superficiellement tandis qu'ils deviennent opalescents au cœur. La diffraction des rayons X des parties opalescentes ne révèle aucune trace de cristaux. L'examen au microscope électronique des surfaces de fracture légèrement attaquée de ces mêmes parties par la méthode de réplique directe (C + Pt) montre une séparation de phase dont l'évolution en

fonction de la température et de la durée du traitement thermique est analogue à celle qui se produit dans le cas des verres de borosilicates alcalins ([8]). L'évolution de la structure interne des verres nos 3 et 4 en fonction de la durée du traitement thermique a été montrée dans une Note précédente ([9]). Comme dans le cas des borosilicates de sodium, le traitement thermique a pour effet de provoquer en quelque sorte une coalescence de petits domaines (200 Å) de même composition chimique pour former des domaines de plus en plus grands, le volume total de chacune des phases homogènes devant être le même quelles que soient les dimensions des domaines élémentaires pour un verre de composition donnée. Ce volume dépend essentiellement de la composition chimique du verre comme on peut se rendre compte d'après les figures 2 à 5 représentant les surfaces de fractures légèrement attaquées par de l'acide fluorhydrique des verres nos 1 à 4 traités thermiquement. Sur ces photographies, on peut voir des grains de verre (marqués d'une flèche) attachés à la pellicule de carbone qui ont été déposés sur la surface avant de faire la réplique et qui servent à repérer la direction de l'ombrage et par suite à distinguer les parties les plus attaquées par l'acide des parties très peu attaquées. Ces dernières seraient composées de silice presque pure, moins attaquable et constituent les domaines dispersés dans les verres contenant plus de 12 % mole de $Na_2O$ (verres nos 2, 3 et 4) (*fig.* 3, 4 et 5). Dans ces verres, les parties facilement attaquables par de l'acide fluorhydrique constituent la phase continue. Au contraire, dans le verre à 90 % mole de $SiO_2$ (verre no 1), c'est la phase siliceuse la moins attaquée qui est continue (*fig.* 2).

D'après ces résultats, on peut décrire la structure des verres du système $SiO_2$-$Na_2O$ de façon suivante : partant de la silice pure, quand on ajoute de l'oxyde de sodium, il se forme un silicate de composition voisine d'une stœchiométrie; la quantité de silicate augmente à mesure qu'augmente la concentration en oxyde alcalin. Jusqu'à la concentration molaire en $Na_2O$ d'environ 10-11 %, le réseau siliceux est continu et prédominant. Ceci expliquerait que la dilatation thermique du binaire $SiO_2$+ $Na_2O$ varie très peu dans ce domaine de composition [([6b]), ([6c])]. On comprend également que la formation d'un silicate dont la viscosité est beaucoup plus faible que celle de la silice agit dans le sens d'une diminution rapide de la viscosité du système $SiO_2$-$Na_2O$.

Au-dessus de 11 % de $Na_2O$, la phase siliceuse se trouve dispersée dans une phase continue de silicate de sodium, les propriétés du système dépendent alors essentiellement de celles du silicate.

Remarquons, d'après les photographies, qu'à mesure que la concentration en $Na_2O$ augmente la phase siliceuse est de moins en moins abondante. Quand on atteint 25 % mole de $Na_2O$, le verre ne présente plus aucune structure caractéristique apparente et reste homogène même après des traitements thermiques prolongés (*fig.* 6). On peut penser que dans ce cas, on a affaire à un silicate vitreux et comme le rapport $SiO_2/Na_2O$ est

voisin de 3, il s'agit probablement d'une phase unique ayant la composition 3 $SiO_2$-$Na_2O$.

Des examens préliminaires des produits de dévitrification de ces verres effectués par radiocristallographie, semblent confirmer l'existence d'un trisilicate.

*En conclusion*, nous pensons que les verres de silicates de sodium contenant de 0 à 25 % mole de $Na_2O$ sont constitués de deux éléments de structure qui sont des groupes de silice $SiO_2$ et des groupes de trisilicates de sodium formant des domaines dont les dimensions sont fonction du passé thermique du verre.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3841.
(2) B. E. Warren et J. Biscoe, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 21, 1938, p. 21.
(3) M. L. Huggins, Kuan-Han-Sin et A. Silverman, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 26, 1943, p. 393.
(4) A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, 23, 1949, p. 212.
(5) E. A. Porai-Koshits, *The Structure of Glass*, I, 1958, p. 25, Proc. Conf. Leningrad, Consultants Bureau Inc., New York.
(6) *a.* J. O'M. Bockris, J. D. Mackenzie et J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1734; *b.* J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson et J. L. White, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 299; *c.* J. D. Mackenzie, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 455.
(7) M. Navez et C. Sella, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4325.
(8) T. L. Tran et C. Sella, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3063.
(9) T. L. Tran et C. Sella, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3159.

(*Laboratoire de Recherches de la Compagnie Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris*
et *Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par topographies aux rayons X des dislocations et des domaines ferroélectriques dans le sulfate de glycocolle.* Note (*) de MM. **André Authier** et **Jean-François Pétroff**, présentée par M. Jean Wyart

Nous avons étudié par topographies aux rayons X des cristaux de sulfate de glycocolle contenant une très faible densité de dislocations. Nous avons mis en évidence plusieurs familles de dislocations de vecteurs de Burgers différents. Les frontières de domaines ferroélectriques apparaissent sur les topographies avec un contraste faible.

Les cristaux de sulfate de glycocolle sont ferroélectriques à la température ordinaire. Leurs propriétés piézo- et pyroélectriques sont intéressantes et de nombreux travaux leur sont consacrés (1). Nous avons commencé une étude des dislocations et des limites des domaines ferroélectriques dans le sulfate de glycocolle en utilisant des topographies aux rayons X par la méthode de Lang [(2), (3)]. Le sulfate de glycocolle cristallise dans le système monoclinique; son groupe d'espace est $P\,2_1$ à la température ordinaire et $P\,2_1/m$ au-dessus du point de Curie (50°C) (4). Toutes nos études ont été faites pour l'instant à la température ordinaire. Les cristaux de sulfate de glycocolle possèdent une polarisation spontanée parallèle à l'axe binaire et les domaines ferroélectriques sont des domaines à 180°. Les réarrangements structuraux d'un domaine à l'autre sont très faibles, on doit donc s'attendre à ce que les déformations du réseau au voisinage des limites de domaines le soient aussi. La forme des domaines est lenticulaire dans les cas les plus simples (5).

De très beaux cristaux de sulfate de glycocolle ont été mis à notre disposition par le Professeur Chapelle. Nous avons étudié des lames ayant deux types d'orientations différentes : perpendiculaires ou parallèles à l'axe binaire. Leur densité de dislocation est très faible ($5.10^3/cm^2$). Nous avons observé les types suivants d'images :

1° des petits points dont la densité moyenne est $2.10^5/cm^3$ et le diamètre moyen $20\,\mu$ (*fig. 1a*). Il n'est pas possible, étant donné la petitesse de ces images de distinguer si les défauts correspondants sont des boucles ou de petites inclusions. Ils sont répartis dans l'épaisseur du cristal;

2° des lignes traversant tout le cristal, d'une face à l'autre, presque toujours dédoublées. Ce sont très vraisemblablement des lignes de dislocations. La figure 1 montre deux topographies d'un même cristal prises avec deux plans réflecteurs différents. Elles permettent de mettre en évidence trois types différents de dislocations que nous avons retrouvés

dans d'autres cristaux. Ils sont indiqués sur les topographies par les lettres A, B, C.

A, dislocations de vecteur de Burgers [001]; elles sont en général parallèles aux plans (001) et sont à caractère coin prédominant; B et C, dislocations




Fig. 1 *a*.

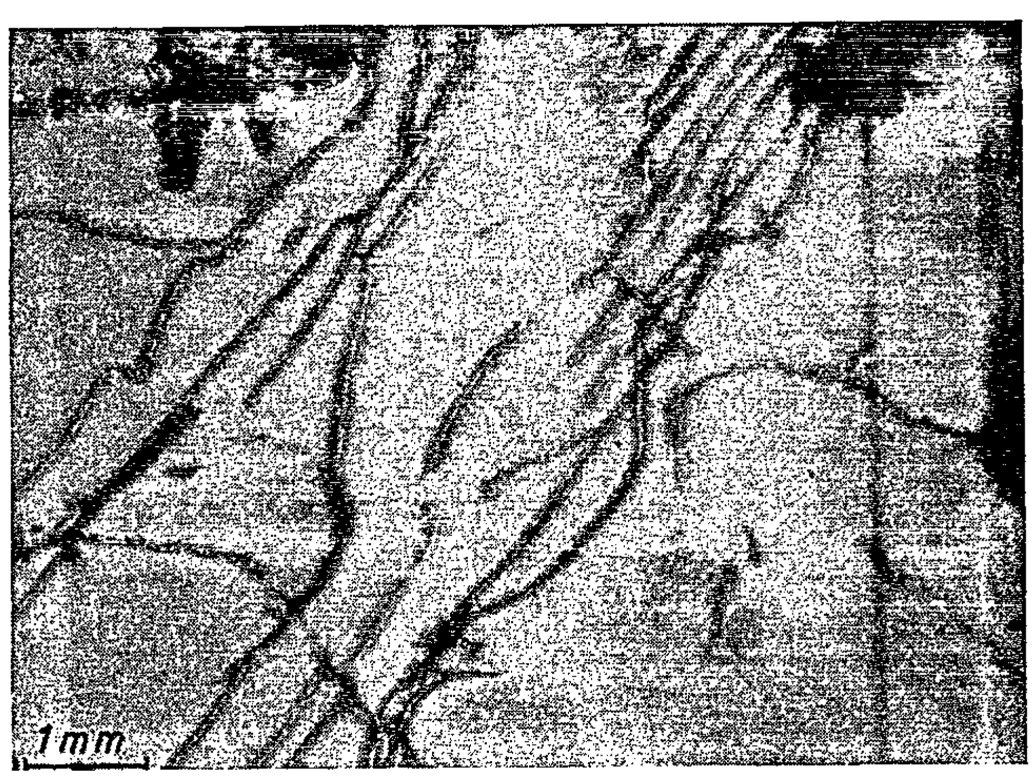



Fig. 1 *b*.

Fig. 1. — Topographies d'une lame perpendiculaire à l'axe binaire.

(*a*) Plan réflecteur (002).

(*b*) Plan réflecteur (200). Remarquer que les dislocations A sont presque éteintes ainsi que les petits points, que les dislocations B ont le même contraste que sur la figure 1 *a*, et que le contraste des dislocations C est plus faible.

dont le vecteur de Burgers n'est pas un vecteur de la maille élémentaire. Les dislocations B sont en général presque parallèles au plan (010). Les deux lignes constituant chaque image sont nettement séparées par une distance plus grande que dans le cas des dislocations du type A.

On peut remarquer (*fig.* 1) des nœuds triples entre des dislocations de types A, B, C, ainsi que de très nombreux exemples d'interactions entre dislocations voisines;

3° des traits de faible longueur, qu'on voit nettement dédoublés sur la photographie originale. Ils sont situés dans la masse du cristal (*fig.* 2)

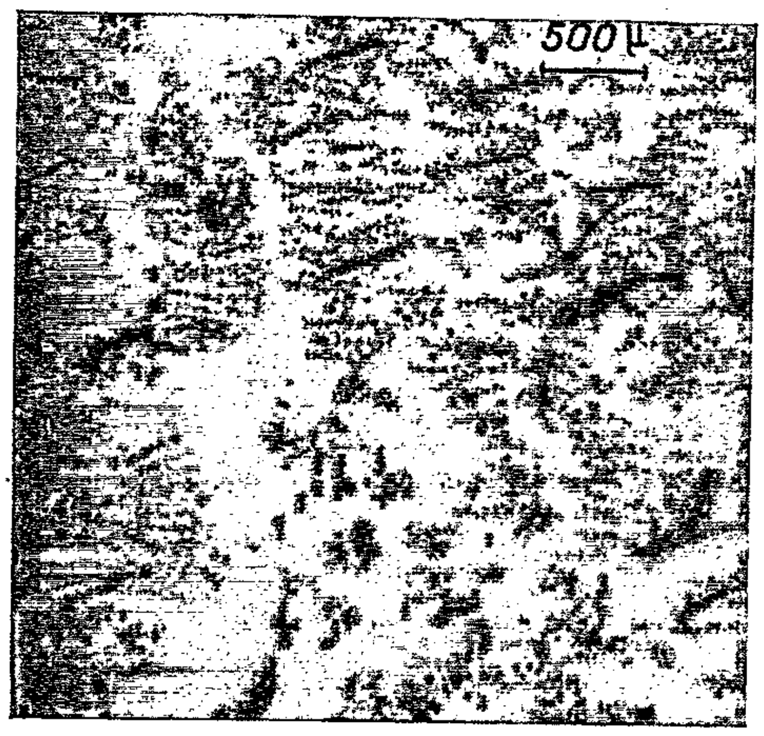
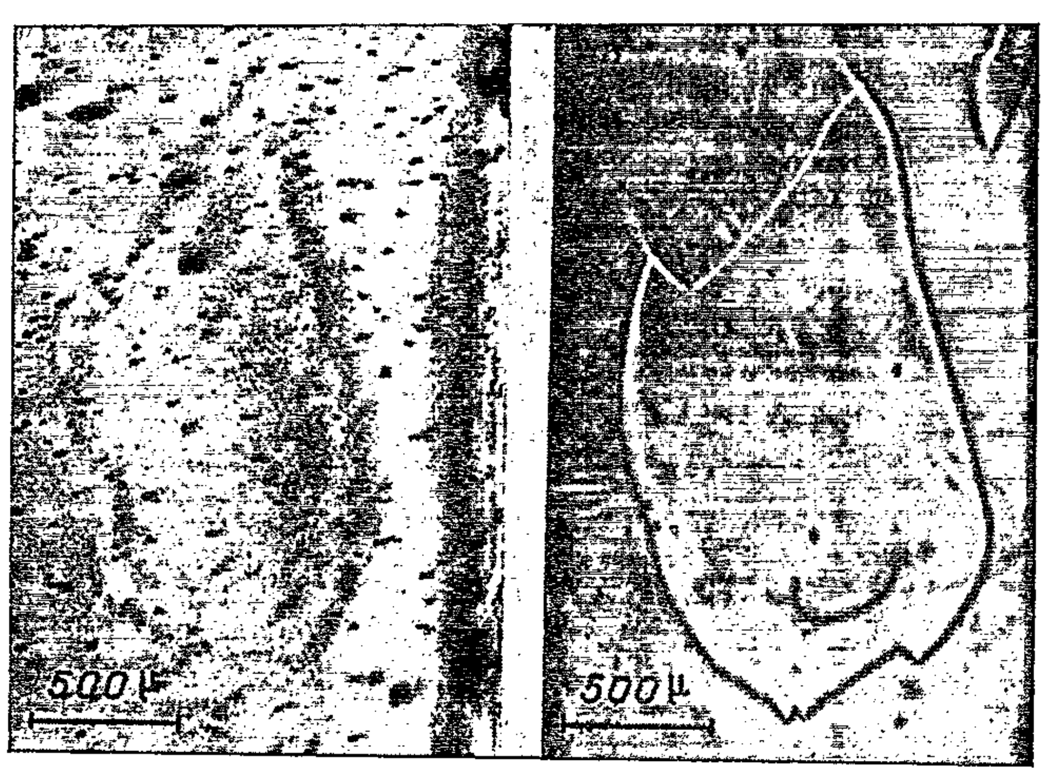



Fig. 2. — Topographie d'une lame parallèle à l'axe binaire, réflexion (040).

et semblent être des dislocations partielles entourant une faute d'empilement. Le vecteur de Burgers global est [010];

4° les limites des domaines ferroélectriques. La figure 3 montre la comparaison entre un domaine ferroélectrique révélé par attaque chimique ([6])




*a* *b*

Fig. 3.

(*a*) Domaine ferroélectrique révélé par attaque chimique (lame perpendiculaire à l'axe binaire).

(*b*) Le même domaine, sur une topographie aux rayons X, réflexion (002).

et son image aux rayons X. Le contraste est faible, comme on pouvait s'y attendre. La figure 4 montre des domaines créés par chocs thermiques et observés sur une topographie aux rayons X. Les contraintes au voisinage des limites des domaines ne sont pas isotropes et le contraste des frontières dépend de l'orientation des plans réflecteurs.

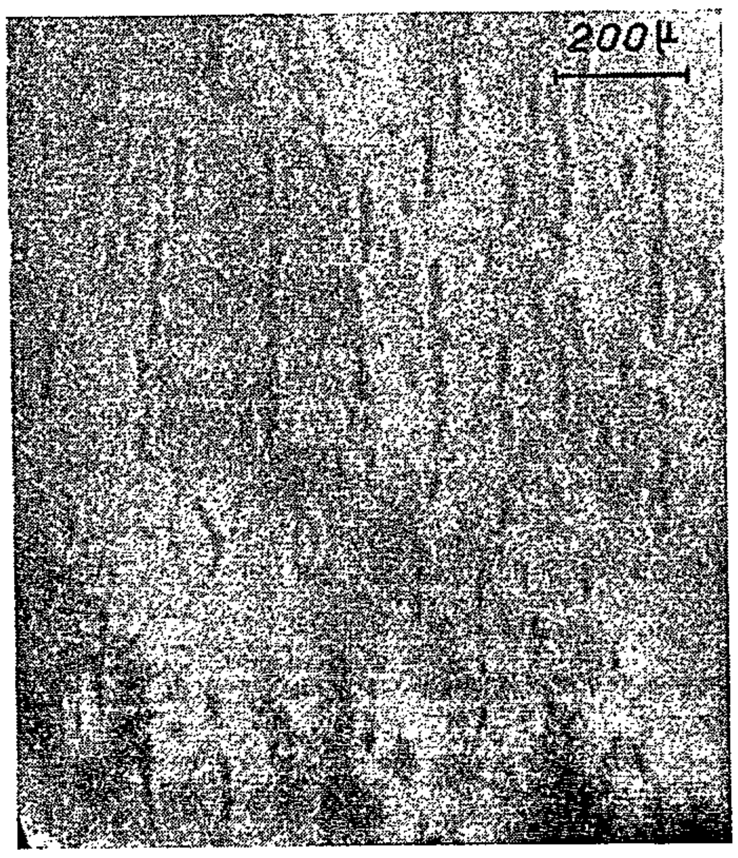



Fig. 4. — Domaines créés par chocs thermiques, observés sur une topographie aux rayons X [lame perpendiculaire à l'axe binaire, réflexion $(20\bar{2})$].

Les méthodes topographiques permettent donc de mettre en évidence plusieurs types de dislocations dans le sulfate de glycocolle ainsi que les limites de domaines ferroélectriques. Nous n'avons pas observé jusqu'à présent d'interaction entre dislocations et limites de domaines.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) F. Jona et G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, Int. Ser. of monographs on Solid State Physics, 1962.
(2) A. R. Lang, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 597.
(3) A. Authier, P. Lallemand et J. C. Pfister, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 467.
(4) S. Hoshino, Y. Okaya et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 323.
(5) M. Emer, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.
(6) S. P. Konstantinova, I. M. Silvestrova et V. A. Yurin, *Kristal.*, 4, 1959, p. 125.

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)*

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) de la molécule polaire* HCl *en phase gazeuse à l'état pur et perturbé par des gaz étrangers*. Note de MM. **Gérard Widenlocher**, **Élie Dayan** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude du déplacement de la raie de R. M. N. de la molécule polaire HCl perturbée par divers gaz étrangers comprimés. Les auteurs comparent les perturbations observées aux prévisions théoriques et aux résultats antérieurs d'autres auteurs, et aux spectres d'absorption infrarouge, et trouvent une similitude entre ces deux types d'effets.

Les études de plusieurs auteurs [(1), (2)], en spectroscopie infrarouge, concernent la perturbation de la molécule HCl par divers gaz en fonction de la densité. D'autre part, Raynes, Buckingham et Bernstein (3) ont mesuré en R. M. N. les variations du déplacement chimique $\delta$ de HCl sous l'influence de quelques gaz étrangers. Nous étendons ce dernier travail à d'autres perturbateurs afin de comparer les résultats avec les données expérimentales obtenues dans l'infrarouge.

Nos mesures ont été faites à l'aide d'un spectromètre Varian A 60, dans des conditions déjà précisées (4) en partant d'une technique de remplissage décrite précédemment (5). Nous avons opéré sur des gaz commerciaux mais très purs (99 à 99,5 %), à pression constante (30 bars) et à température ambiante.

D'après les références (6), (7), (8), la constante d'écran d'une molécule HCl, diluée dans un gaz perturbateur, peut se mettre sous la forme

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{1}{V_m}[x\sigma_1^{11} + (1-x)\,\sigma_1^{12}],$$

où $V_m$ est le volume molaire, $x$ la fraction molaire de HCl, $\sigma_1^{11}$ dépendant des chocs HCl-HCl et $\sigma_1^{12}$ des chocs HCl-gaz perturbateur. A dilution infinie on a

$$\sigma \simeq \sigma_0 + \frac{\sigma_1^{12}}{V_m},$$

où $\sigma_1$ peut se mettre sous la forme

$$\sigma_1 = (\sigma_1)_b + (\sigma_1)_E + (\sigma_1)_w,$$

$(\sigma_1)_b$ traduit simplement la variation de susceptibilité du gaz en fonction de sa densité et n'intervient pas dans les effets du potentiel intermoléculaire qui sont discutés dans la présente Note; $(\sigma_1)_E$ représente la contribution due au champ électrique E agissant sur la liaison X—H;

$$(\sigma_1)_E = -A\overline{E}_z - B\overline{E}^2. \tag{1}$$

Les valeurs des coefficients A et B ont été déduites par Raynes et coll. (3) de leurs résultats expérimentaux; $\overline{E}_z$ est la valeur moyenne du champ

électrique E suivant l'axe de liaison et $\overline{E^2}$ la valeur moyenne du carré de ce champ; $(\sigma_1)_w$ provient des forces de dispersion, qui apportent une contribution négative à l'effet d'écran.

La décomposition, qui vient d'être rappelée, en actions électrostatiques, d'induction et de dispersion nous a suggéré une comparaison avec les perturbations des spectres infrarouges, dont le traitement théorique est similaire (9). Il reste d'ailleurs utile de préciser que seules les données sur les *déplacements à l'origine de la « branche* Q » *induite* dans l'infrarouge (2), interviennent dans la comparaison qui fait l'objet de cette Note.

TABLEAU I *a*.

*Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de* $\sigma_1$; HCl *perturbé par différents gaz.*

$A \sim 40.10^{-12}$, $B = 1,38.10^{-18}$ u. é. s. C. G. S., dans la relation (1).

| Gaz. | $\sigma_1.10^6$ (calc.). | $\sigma_{1\,obs}.10^6$ cm³.mole⁻¹. Présent travail. | Raynes et coll. (2). | $(\sigma_1)_b.10^6$. |
|---|---|---|---|---|
| HCl-HCl | —150 | —136 ± 4 | —150 | —46 |
| HCl-$H_2$ | — 19 | — 7 ± 7 | - | — 8 |
| HCl-A | — 56 | — 40 ± 5 | - | —39 |
| HCl-$N_2$ | — 54 | — 54 ± 7 | - | —25 |
| HCl-$CH_4$ | — 58 | — 54 ± 7 | — 62 | —36 |
| HCl-$C_2H_6$ | — 95 | — 98 ± 5 | — 92 | —56 |
| HCl-$C_2H_4$ | — 74 | — 79 ± 6 | - | —39 |
| HCl-$CO_2$ | — 94 | —144 ± 6 | — 98 | —44 |

TABLEAU I *b*.

*Comparaison des valeurs de* $\sigma_1$; *action perturbatrice de* HCl *sur quelques gaz.*

| Gaz. | $\sigma_1.10^6$ (calc.). | $\sigma_{1\,obs}.10^6$ cm³.mole⁻¹. Présent travail. | Raynes et coll. | $(\sigma_1)_b.10^6$. |
|---|---|---|---|---|
| $H_2$-HCl | - | —51 ± 7 | - | —46 |
| $C_2H_6$-HCl | —58 | —42 ± 5 | - | —46 |
| $CH_4$-HCl | —62 | —61 ± 7 | —68 | —46 |
| $C_2H_4$-HCl | —66 | —61 ± 5 | - | —46 |

TABLEAU II.

*Comparaison des résultats infrarouge et R. M. N.*

| Gaz perturbateur. | Infrarouge $\Delta\nu$ (cm⁻¹). | R. M. N. $\sigma_1 - (\sigma_1)_b = (\sigma_1)_E + (\sigma_1)_w$ (10⁶.cm³.mole⁻¹). |
|---|---|---|
| $H_2$ | - | 0 ± 7 |
| A | — 2 ± 1 | — 2 ± 5 |
| $N_2$ | — 4,5 ± 1 | — 34 ± 7 |
| $CO_2$ | —10 ± 2 | —100 ± 8 |

*Résultats.* — La valeur de $\sigma_0$ est obtenue par extrapolation à densité nulle, de la courbe relative à HCl pur : $\sigma_0 = (0,32 \pm 0,01).10^{-6}$, par

rapport au tétraméthylsilane liquide (T. M. S.) pris comme repère externe, toutes corrections faites.

Le tableau I *a* contient une comparaison de nos résultats expérimentaux aux valeurs calculées à partir des formules données par Raynes et coll. ([3]). L'accord entre la théorie et nos mesures est très satisfaisant (sauf dans le cas du mélange HCl-$CO_2$ qui mériterait un examen plus approfondi). Le tableau I *b* donne les perturbations de la constante d'écran de quelques gaz par la molécule HCl. La comparaison entre les perturbations en infrarouge et en R. M. N. est résumée au tableau II.

On peut conclure immédiatement du tableau II que les deux perturbations varient dans le même sens (dans les limites où cette comparaison a été possible). Il est certain que les deux effets, que nous comparons, ont chacun leurs caractères propres; mais la similitude que l'exposé met en évidence paraît indiquer l'utilité d'études théoriques et expérimentales plus poussées en infrarouge et en R. M. N. et notamment avec les perturbateurs polaires qui produisent des déplacements importants (dont la détermination peut être faite avec précision).

([1]) HAI VU, *Thèse*, Paris, 1960.
([2]) HAI VU et B. VODAR, *Zeitschrift für Elektrochemie R. Mecke- Widmungsheft*, 64, n° 5, 1960, p. 756.
([3]) W. T. RAYNES, A. D. BUCKINGHAM et H. J. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3481.
([4]) E. DAYAN et G. WIDENLOCHER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 883.
([5]) R. FREYMANN, Communication privée, 1963.
([6]) A. D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFFER et W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1227.
([7]) A. D. BUCKINGHAM, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 300.
([8]) A. A. BOTHNER-BY, *J. Mol. Spectroscopy*, 5, 1960, p. 52.
([9]) L. GALATRY, *J. Rech. C. N. R. S.*, 46, 1959, p. 43.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S.,*
*Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Application de la méthode ionographique à l'étude de la présence d'émetteurs α en atmosphère naturelle.* Note (*) de M. **Louis Avàn** et Mme **Ginette Gaillard**, présentée par M. Francis Perrin.

Illustration des possibilités de la méthode photographique dans la détermination des composantes radioactives α en atmosphères naturelles variées, et dans l'étude de leur évolution dans le temps ou dans l'espace. Les conditions d'utilisation de l'émulsion nucléaire ont été définies dans une Note précédente.

Appareillage. — La photographie 1 représente le dispositif utilisé dans l'étude, par la méthode des dépôts actifs, d'un certain nombre d'atmosphères.

Pour une vitesse faible d'écoulement de l'air cet appareil de conception très simple permet l'estimation de l'efficacité de la captation en fonction du potentiel appliqué et de la position de l'émulsion (ou de tout autre support de dépôt actif) entre l'entrée E et la sortie S.

*Exemple* : pour V = — 2 500 V, un débit de 3,0 l/mn et une activation de $\tau = 3$ h en atmosphère relativement active (captage de Louchadière) on obtient :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Plaque nº 1 (E) : | 13 708 | trajectoires | α | pour | 1 cm²; |
| » nº 6 (Centre) : | 9 295 | » | » | » | ; |
| » nº 12 (S) : | 5 238 | » | » | » | , |

soit

$$\frac{N_{12}}{N_1} = 0,38.$$

Dans les mêmes conditions, à l'exception de V = — 3 500 V, on obtient

$$\frac{N_{12}}{N_1} \sim 0,21.$$

L'appauvrissement en émetteurs α est donc considérable et l'efficacité de la captation importante même pour des conditions expérimentales non draconiennes.

Nous avons réalisé deux séries d'expériences :

1º *Galerie de Louchadière* (alimentation en eau potable de « Sioule et Bouble »). — L'eau coule sur un lit de sables volcaniques de 30 à 40 cm, fortement colmaté et au travers de scories volcaniques dont l'épaisseur est variable. La présence dans l'air de la galerie d'émanations abondantes et de dépôts actifs a été établie par E. Dubois (méthode de Elster et Geitel : réalisation du dépôt sur un long fil métallique isolé, chargé négativement, et qui acquiert rapidement une activité notable).

Les figures suivantes se rapportent à des dépôts sur émulsion réalisés :

*a.* à proximité immédiate du griffon (*fig.* 1 *a* et *b*) [on note la similitude des spectres relatifs à E et S];

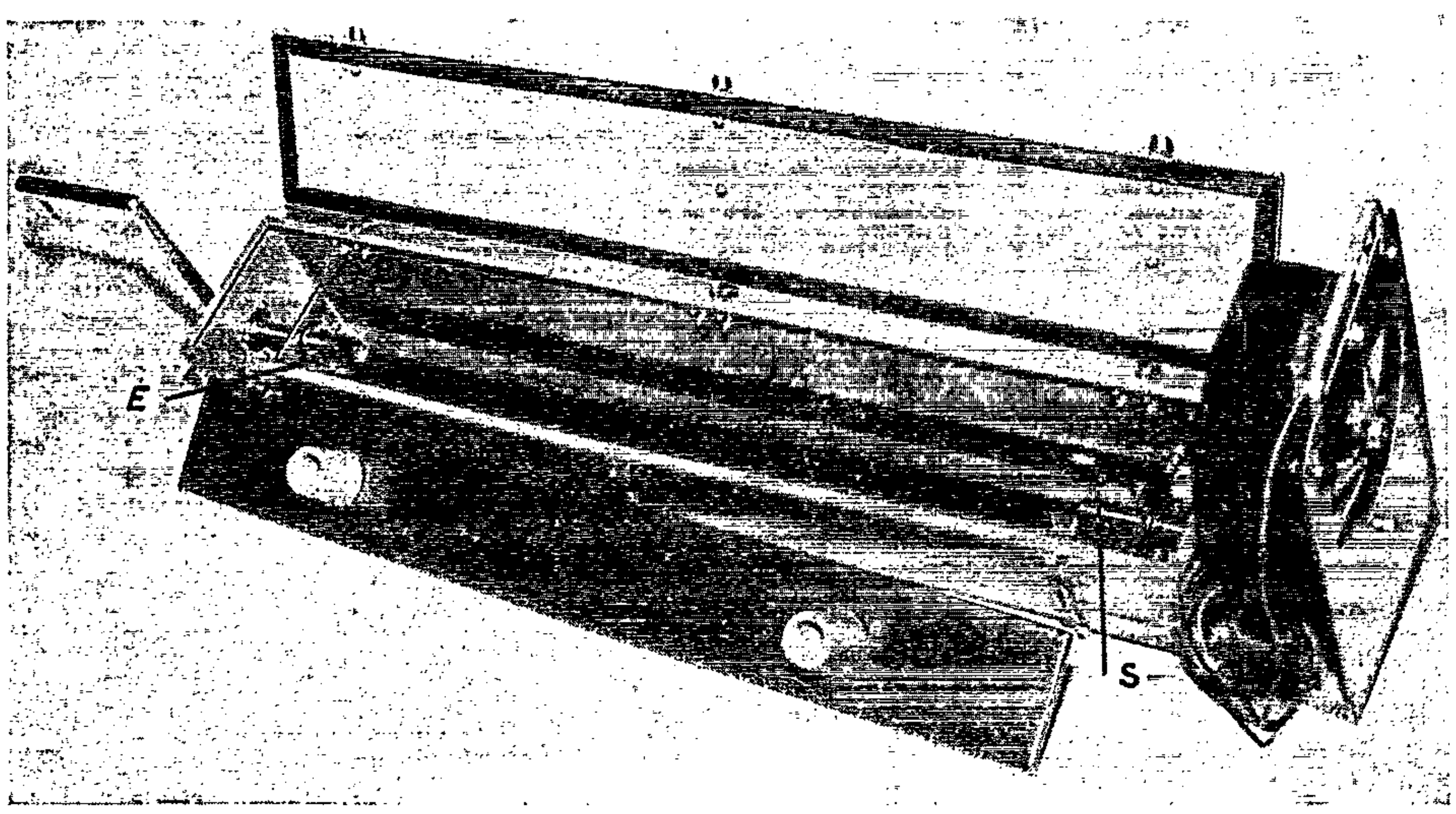



Photo 1.

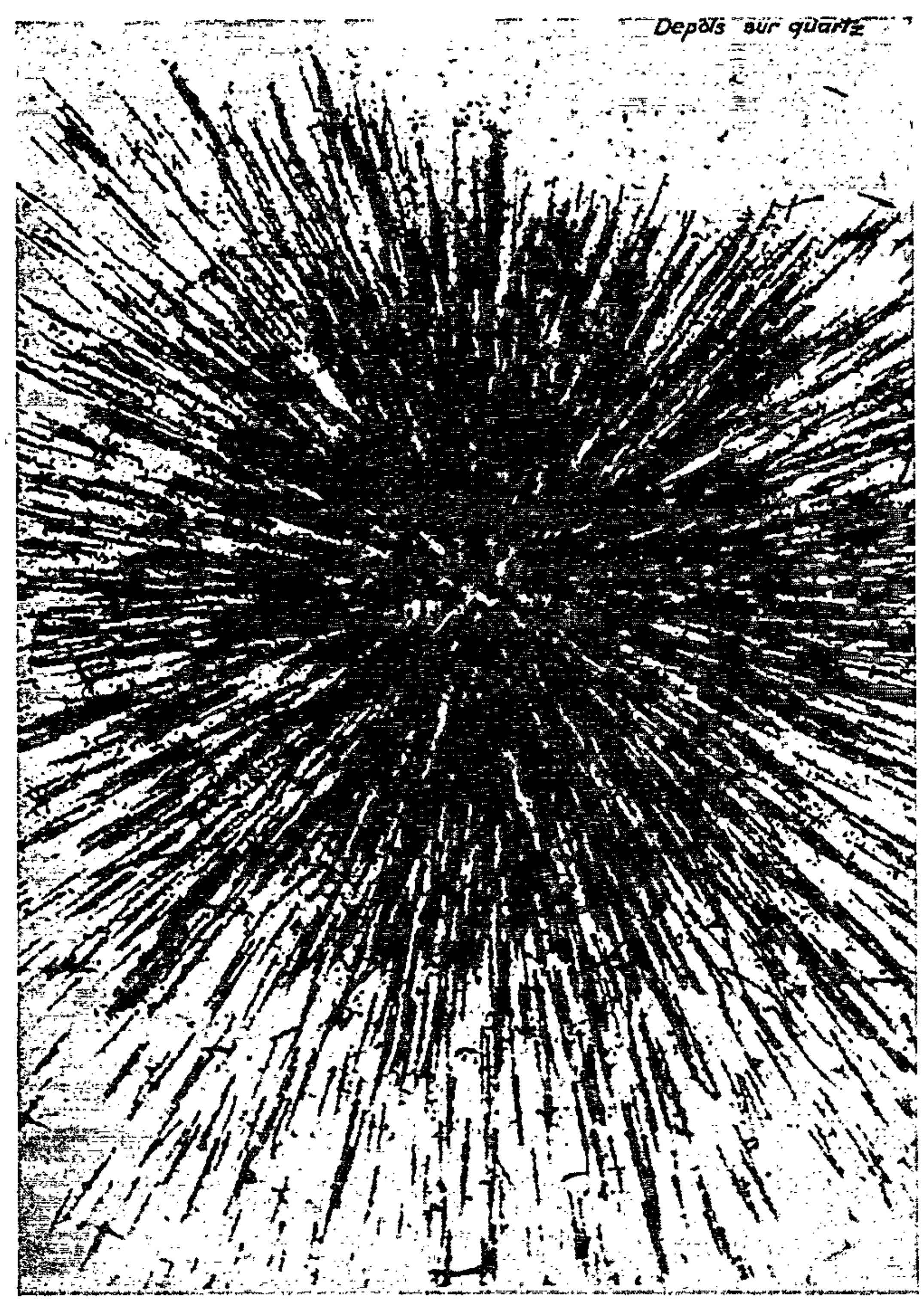



Photo 2.

*b*. à 5 m du griffon : le radon diffuse largement et sa présence ainsi que celle de son dépôt actif a été vérifiée, même à de grandes distances du jaillissement.

Par contre, le thoron ne se rencontre qu'au voisinage immédiat du griffon, bien que son dépôt actif, entraîné par les mouvements d'air ait pu être décelé assez loin du fond du thalweg. Le spectre *c* favorise nettement le dépôt du thorium à évolution lente.

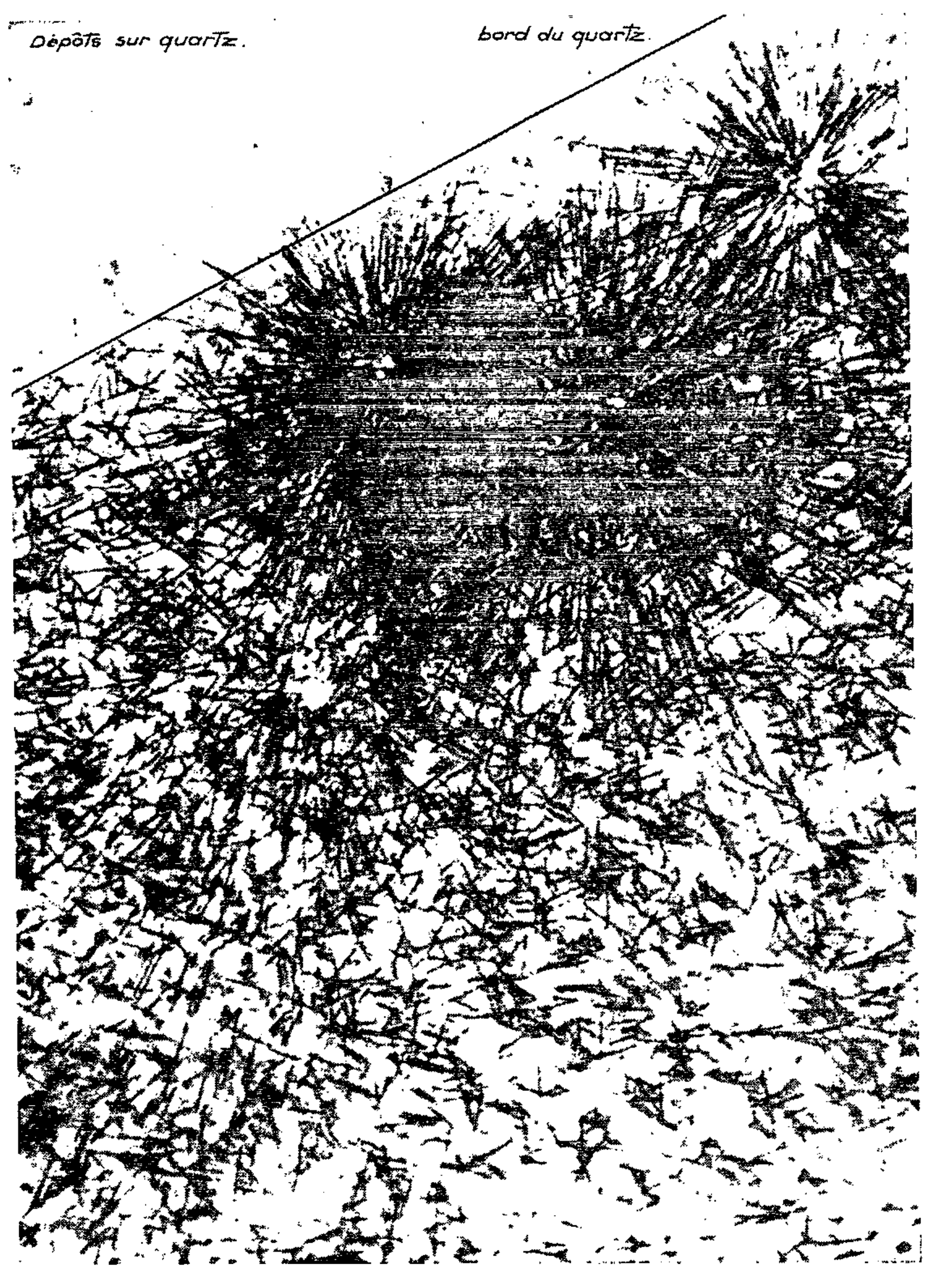



Photo 3.

L'ensemble des expériences confirme une réduction rapide de la contribution thorium lorsqu'on s'écarte de la cascade. Enfin, pour des circonstances de captation identiques, on observe d'importantes fluctuations dans les contributions relatives radon/thoron, en fonction des conditions hydrologiques et météorologiques. Les spectres *a* et *b* correspondent à des activités radon de 0,2 μCi par mètre cube d'air. Ces valeurs sont conformes aux résultats obtenus initialement par E. Dubois (en cours de publication).

La méthode photographique est très sensible aux importantes variations dans le temps de la contribution globale du dépôt actif du thorium (facteur de 1 à 100 lié à des données géophysiques).

2° *Centre Clermont.* — Les « dépôts » ont été réalisés sur émulsions, lames métalliques, quartz ou mica.

Nous avons enregistré deux types de spectres :

*a.* Air soigneusement filtré : les résultats sont comparables aux précédents, l'atmosphère étant cependant moins active;

*b.* Air non filtré : on voit apparaître la contribution des poussières radioactives et leur influence d'autoabsorption sur les particules α.

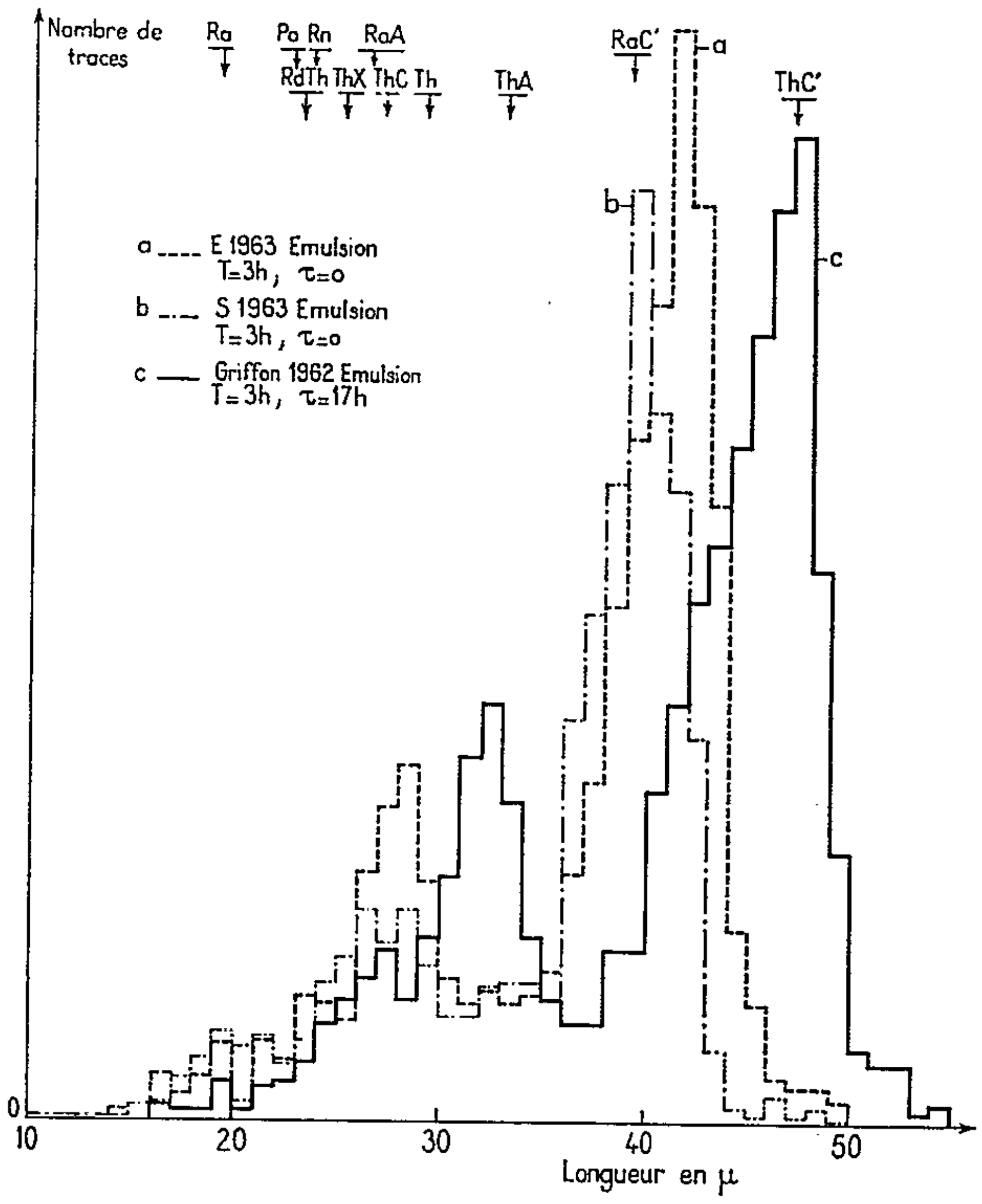



Fig. 1.

3° *Enfin une expérience particulière* relative à une activation sur quartz a mis en évidence une particularité intéressante de cette méthode dans le cas d'un très haut potentiel d'activation (— 40 000 V) : les bords du quartz n'étaient pas polis. Au potentiel utilisé les effets de pointe sont nombreux et tendent à attirer les ions et les poussières chargés positivement. Après activation, contact prolongé du quartz avec l'émulsion et développement photographique de cette dernière, le contour du quartz apparaît à l'œil nu, par suite de la présence de concentrations à symétrie radiale (*voir* clichés). Après nettoyage du quartz et réactivation, on remarque que la formation des « oursins » actifs s'effectue sur les mêmes « défauts » macroscopiques. On peut en déduire une méthode de localisation de ces défauts.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(*Laboratoire de Physique Nucléaire, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'état de division du bioxyde de plomb β sur sa décomposition thermique.* Note (*) de MM. **Jean Foucry**, **Daniel Fouque**, **Dominique Weigel**, **Boris Imelik** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

L'existence d'oxydes intermédiaires entre le bioxyde de plomb et le minium a été signalée à de nombreuses reprises. Pour la plupart, les auteurs de ces travaux [(1), (2), (4), (7), (8)] attribuent à ces oxydes une structure orthorhombique pseudocubique puisque la maille élémentaire est un parallélépipède rectangle dont les axes sont très peu différents de $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$ et $a$.

Toutefois, d'autres auteurs ont, non seulement trouvé des symétries différentes, mais observé également une évolution de la structure de ces phases au cours de la décomposition thermique. C'est ainsi que Byström (3) et Anderson (6) signalent d'abord la présence d'un oxyde intermédiaire de structure monoclinique qui se transforme progressivement en un oxyde orthorhombique. Butler et Coop (5) trouvent d'abord un oxyde tétragonal puis un oxyde cubique. Par contre, Angstadt, Venuto et Rüetschi (9) ne décèlent que la présence d'un oxyde orthorhombique.

Il subsiste donc certaines incertitudes sur la structure des oxydes de plomb de composition chimique comprise entre le bioxyde et le minium. Pour cette raison, nous avons entrepris une étude de la dissociation thermique du bioxyde de plomb β en utilisant deux échantillons différents.

Le premier est un produit commercial (Prolabo R. P.) de composition $PbO_{1,96\pm0,01}$. Sa surface spécifique mesurée par adsorption de krypton à la température de l'azote liquide est de 1,3 m²/g.

Le second a été préparé par oxydation d'une solution de nitrate de plomb à 15 % par un excès d'hypochlorite de sodium à 47-50 degrés chlorométriques d'après la méthode mise au point par l'un de nous (10). On obtient ainsi un solide dont la surface varie de 18 à 30 m²/g selon les conditions de précipitation. La préparation que nous avons utilisée a une surface de 18,5 m²/g et, après séchage à l'étuve à 110°C, sa composition est $PbO_{1,93\pm0,01}$.

Ce second échantillon a donc une bien plus grande surface spécifique que le produit commercial. Il contient un peu moins d'oxygène mais la diffraction X permet de vérifier qu'il s'agit bien dans les deux cas de la variété β pure. Seule, la largeur des raies de diffraction n'est pas la même pour les deux échantillons en raison de la très grande différence de dimensions des cristallites.

Ces deux bioxydes ont fait l'objet d'études thermogravimétriques dans une balance Ugine-Eyraud sous un vide de $10^{-3}$ mm de mercure. Dans une série d'expériences, des échantillons de chacun d'eux ont été soumis à

un seul chauffage isotherme d'une durée de 5 ou de 15 h. Les courbes de la figure 1 représentent l'évolution du degré $x$ d'oxydation (rapporté à un atome de plomb) du produit final en fonction de la température T du traitement. Elles montrent que le bioxyde de plomb de faible surface spécifique (courbe 1*a* : chauffage de 5 h; courbe 1*b* : chauffage de 15 h) ne commence à se décomposer qu'aux alentours de 300°C alors que le même composé ayant une surface 14 fois plus grande (courbes 2*a* : 5 h et 2*b* : 15 h) perd déjà de l'oxygène vers 150°C. Malgré cette différence considérable de stabilité thermique, l'étude thermogravimétrique permet, dans les deux cas, d'observer un palier correspondant à la composition du minium ($x = 1{,}33$). Mais, dans les conditions expérimentales ayant

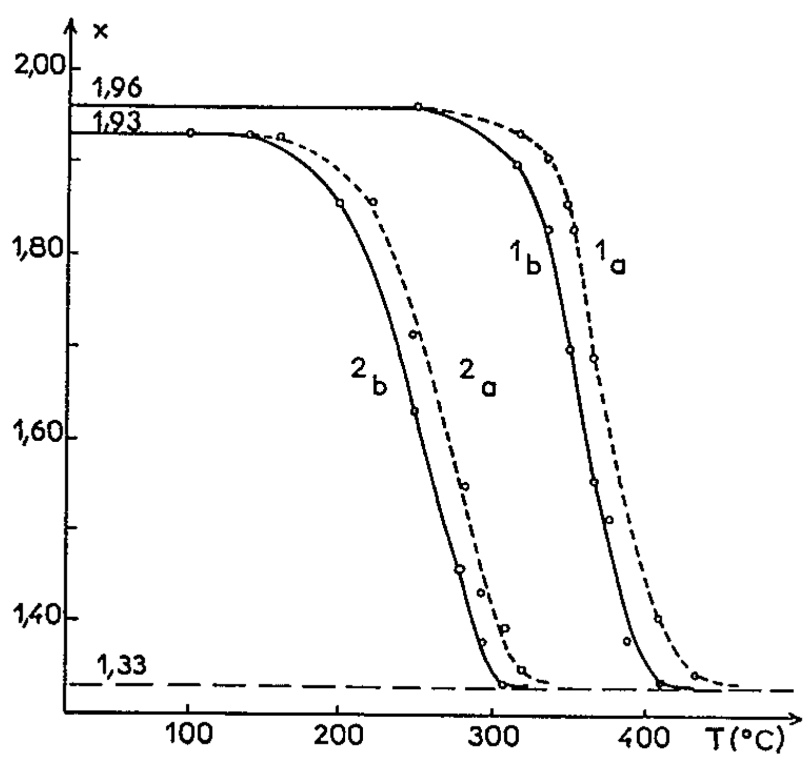



Fig. 1.

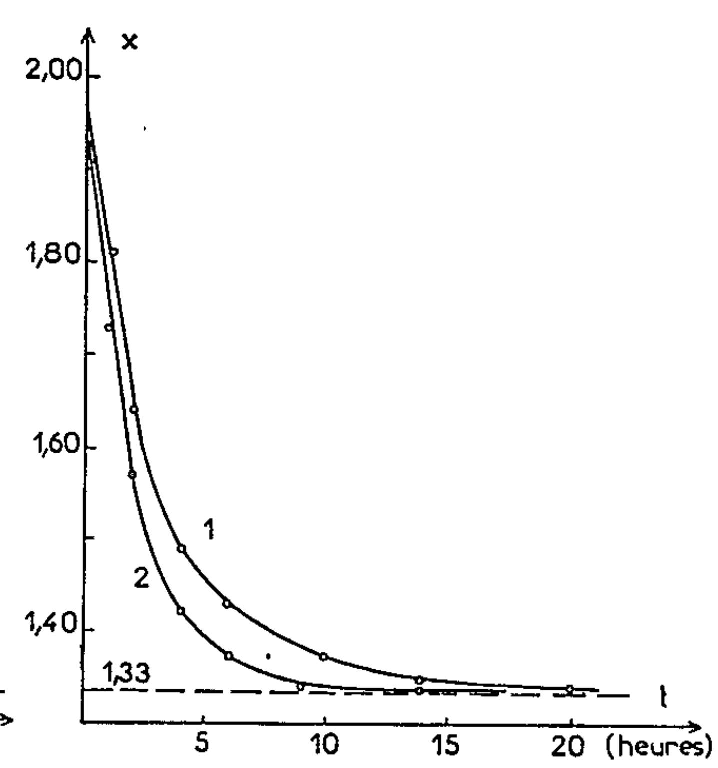



Fig. 2.

fourni les courbes de la figure 1, ce palier est atteint dès 300° environ en 15 h lors du traitement du bioxyde à grande surface et quelque 100° plus haut pour l'oxyde à faible surface.

Sur la figure 2 est portée l'évolution en fonction du temps $t$ du degré $x$ d'oxydation d'un échantillon de chacun des deux bioxydes au cours d'un chauffage isotherme. La courbe 2 concerne le bioxyde à grande surface et a été enregistrée à 300°C. Elle se situe à gauche de la courbe 1, bien que cette dernière, relative au bioxyde de faible surface, ait été obtenue à 400°.

Nous avons mesuré les surfaces spécifiques des oxydes de plomb intermédiaires entre $PbO_2$ et $PbO_{1,33}$, et déterminé leur structure. Les oxydes issus du bioxyde de faible surface sont bien cristallisés et leur surface spécifique est de l'ordre du mètre carré au gramme comme le solide de départ. Celle des oxydes obtenus à partir du bioxyde mesurant initialement 18,5 $m^2/g$, demeure voisine de 18 $m^2/g$. Les raies de diffraction X de ces oxydes sont larges, traduisant une mauvaise cristallisation et confirmant leur état de division.

Du point de vue structural, si les produits intermédiaires de décomposition du bioxyde de faible surface possèdent bien une symétrie ortho-

rhombique pseudocubique, il est impossible de mettre cette structure en évidence dans le cas des solides engendrés à partir du bioxyde à grande surface, et cela malgré une exploration très lente avec un compteur doté d'une fente très fine. Aucun dédoublement des raies 200, 220, 311 et 222 n'est décelable, ce qui conduit à conclure que ces oxydes intermédiaires à grande surface cristallisent dans le système cubique. Le tableau ci-dessous donne les distances, les intensités relatives et les indices des raies de diffraction X de ces deux types d'oxydes intermédiaires issus d'une même variété cristalline du bioxyde de plomb.

| Oxydes intermédiaires de plomb de faible surface. | | | Oxydes intermédiaires de plomb de grande surface. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $d$(Å). | $\frac{I}{I_{max}}$. | Indices (*). | $d$(Å). | $\frac{I}{I_{max}}$. | Indices (**). |
| 3,147 | 100 | 0 2 1 | 3,173 | 100 | 1 1 1 |
| 2,7515 | 20 | 0 0 2 | 2,755 | 40 | 2 0 0 |
| 2,7145 | 25 | 2 2 0 | | | |
| 1,934 | 25 | 4 0 0 | 1,946 | 30 | 2 2 0 |
| 1,917 | 20 | 0 4 0 | | | |
| 1,653 | 10 | 0 2 3 | 1,656 | 30 | 3 1 1 |
| 1,638 | 20 | 2 4 1 | | | |
| 1,576 | 5 | 4 0 2 | 1,5905 | 10 | 2 2 2 |
| 1,5675 | 5 | 0 4 2 | | | |

(*) Dans le système orthorhombique pseudocubique.
(**) Dans le système cubique.

La maille orthorhombique pseudocubique des oxydes intermédiaires obtenus à partir du bioxyde de faible surface a les paramètres suivants :

$$a = 7,736 \text{ Å}, \quad b = 7,676 \text{ Å}, \quad c = 5,503 \text{ Å}.$$

Dans le cas du bioxyde de grande surface, la maille cubique des oxydes intermédiaires a pour paramètre : $a = 5,503$ Å. Le calcul du volume des deux mailles montre que celui des oxydes cubiques est de 2 % environ plus grand que celui des oxydes orthorhombiques pseudocubiques. Cette constatation doit être rapprochée des différences de texture mentionnées précédemment.

En ce qui concerne l'apparition du minium, on observe également d'importantes différences selon la surface spécifique du solide initial. Si l'on part du bioxyde $\beta$ de faible surface, on peut déjà déceler par diffraction X, aux côtés de la phase orthorhombique, la présence de quantités limitées de $Pb_3O_4$ dès que le degré d'oxydation est ramené à 1,40. Le solide correspondant au palier thermogravimétrique des courbes 1 de la figure 1 est constitué uniquement de minium. Par contre, le solide de même composition obtenu dès 300° sous vide à partir du bioxyde à grande surface et

dont la stabilité se traduit par le palier des courbes 2 de la figure 1, conserve la structure cubique des oxydes intermédiaires plus riches en oxygène. Seul un très long chauffage à la température moyenne du palier fait apparaître la structure du minium.

Les résultats résumés dans la présente Note confirment donc le fait que la réactivité d'un solide minéral augmente avec son état de division et cette augmentation est particulièrement marquée dans le cas de la dissociation thermique du bioxyde de plomb β. Mais ils révèlent en même temps un fait beaucoup plus inhabituel et qui pourrait expliquer les divergences des résultats antérieurs. *La structure des oxydes intermédiaires de plomb formés au cours de la dissociation est, elle aussi, fonction de l'état de division de leur ascendant solide.*

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) P. Laffitte et C. B. Holtermann, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1813.
(2) C. B. Holtermann, *Ann. Chim.*, 14, 1940, p. 121.
(3) A. Byström, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.*, A 20, 1945, p. 31.
(4) T. Katz et R. Faivre, *Ann. Chim.*, 5, 1950, p. 5.
(5) G. Butler et J. L. Copp, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 725.
(6) J. S. Anderson, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 11, 1959, p. 272.
(7) R. Weiss, *Thèse*, Nancy, 1959.
(8) G. Perrault et J. Brenet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 325.
(9) R. T. Angstadt, C. J. Venuto et P. Rüetschi, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 177.
(10) J. Foucry, Communication personnelle.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S., Villeurbanne, Rhône*
et *Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, Laboratoire d'Électrochimie, Marcoussis, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la thermolyse du perrhénate d'ammonium par analyse thermique différentielle.* Note (*) de MM. **Pierre Gibart** et **Maurice Gross**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que l'analyse thermique différentielle est applicable à l'étude de la thermolyse. Ceci est confirmé par la concordance des résultats obtenus par thermogravimétrie, dans le cas de la thermolyse du perrhénate d'ammonium.

Le mécanisme et la cinétique de la décomposition thermique du perrhénate d'ammonium ont été étudiés par thermogravimétrie par l'un d'entre nous [(1), (2)]. Nous avons effectué l'analyse thermique différentielle de cette thermolyse, sous atmosphère d'azote exempt d'oxygène, avec un débit de 15 l/h. Les courbes obtenues en utilisant une vitesse de chauffe de 5°/mn, montrent deux pics endothermiques à 374 et 433°C et deux pics exothermiques qui se recouvrent partiellement, à 461 et 478°C respectivement (*fig.* 1).

Pour attribuer à chaque pic le phénomène thermique auquel il correspond, nous nous appuyons sur le mécanisme de la décomposition envisagé antérieurement [(1), (2)] et qui correspond à la réaction (1),

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} NH_4ReO_4 \rightarrow ReO_2N_{0,5} + \frac{1}{4}N_2 + 2H_2O, \\ 2\left[NH_4ReO_4 \rightarrow NH_3 + \frac{1}{2}Re_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O\right]. \end{array}\right.$$

L'oxyde obtenu retient de l'azote et est très mal cristallisé, il peut s'écrire : $ReO_{2+x}N_y$, où $y$ est voisin de 0,5.

Cet oxyde perd ensuite son azote et de petites quantités de $ReO_3$ pour donner un oxyde stœchiométrique

$$(2)\qquad ReO_{2+x}N_y \rightarrow (1-x)ReO_2 + \frac{y}{2}N_2 + ReO_3.$$

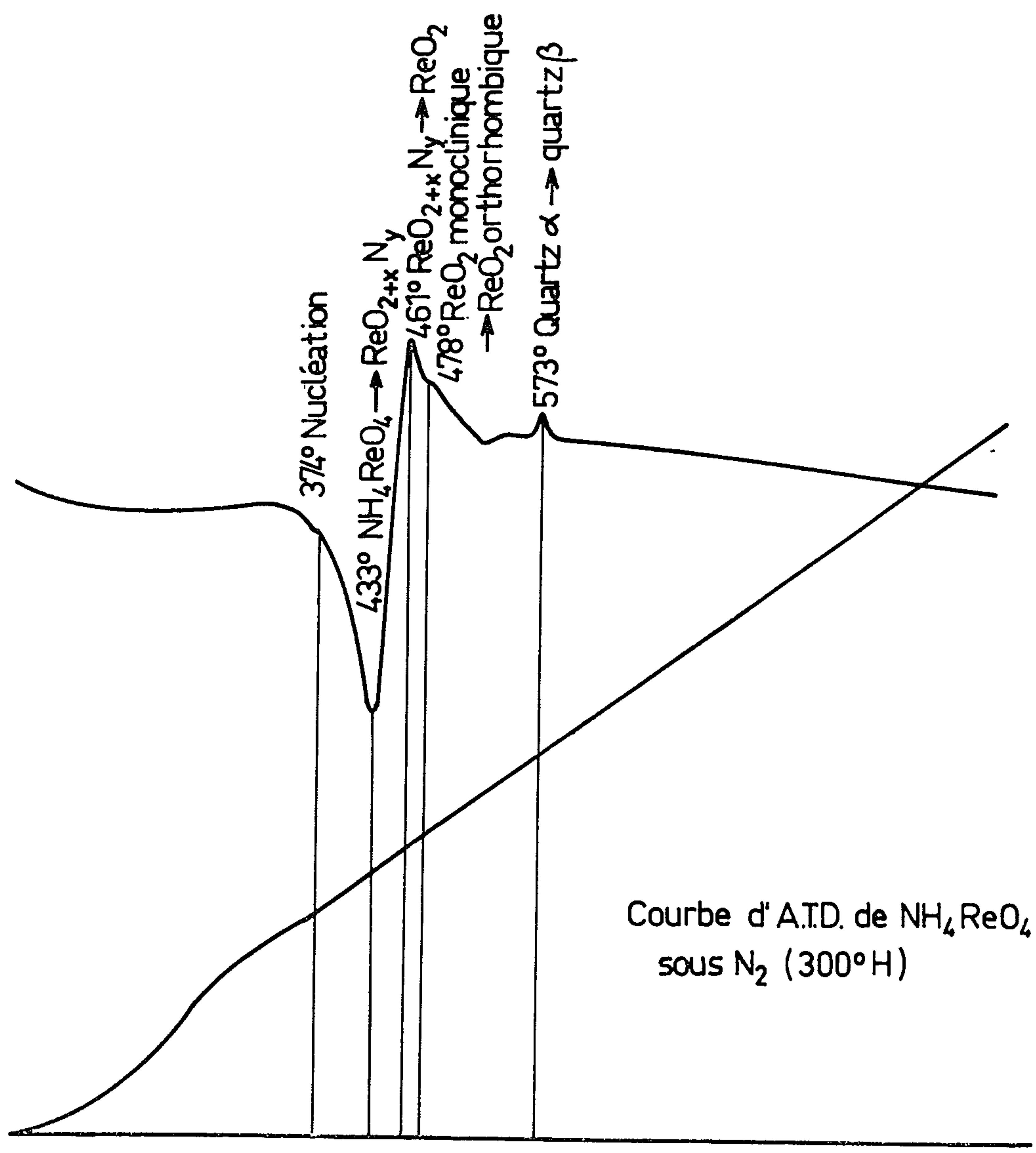
Du point de vue cristallographique, cet oxyde est un mélange de phases monoclinique et orthorhombique. La phase monoclinique ne disparaît (1) complètement qu'à 650°C.

Du point de vue thermique, le premier pic faiblement endothermique peut être attribué au début de la thermolyse, c'est-à-dire à la nucléation. Le second pic traduit l'effet thermique de la réaction (1). Le pic exothermique, aux environs de 460°C, correspond à la réaction (2). Le dernier pic exothermique peut être attribué à la transformation

$$ReO_2 \text{ monoclinique} \rightarrow ReO_2 \text{ orthorhombique}.$$

Il est à remarquer que ce pic est très étalé, car la réaction de transformation s'effectue sur un grand intervalle de température.

Du point de vue cinétique, l'analyse thermique différentielle effectuée avec plusieurs vitesses de chauffe permet d'atteindre l'énergie d'acti-




vation de la réaction (1) dont la cinétique est d'ordre proche de 1. Kissinger [3], Murray et White [4] ont obtenu une expression permettant de relier l'énergie d'activation, la vitesse de chauffe, et la température du sommet du pic traduisant l'effet thermique : pour une cinétique d'ordre 1, nous avons, $\alpha$ étant la fraction décomposée,

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T = K_T(1-\alpha), \tag{3}$$

avec $K_T = A e^{-E/RT}$ (loi d'Arrhenius) et E l'énergie d'activation. L'appareil d'analyse thermique différentielle est conçu de telle sorte que la température croisse linéairement en fonction du temps $t$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} \tag{4}$$

et $(\partial\alpha/\partial T)_t = 0$, car si $t$ est fixé *a priori*, $\alpha$ est constant.

Au sommet du pic traduisant l'effet thermique de la décomposition, la vitesse de réaction est maximale :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0. \tag{5}$$

La température $T_m$ du sommet du pic est définie par

$$A e^{-\frac{E}{RT_m}} = \frac{E}{RT_m}\frac{dT}{dt}, \tag{6}$$

$dT/dt$ étant la vitesse de chauffe du four de l'analyse thermique différentielle.

Lorsque la vitesse de chauffe varie, la température correspondant au sommet du pic varie, et l'on a, d'après (6),

$$\frac{\partial\left(\log_e \frac{\frac{dT}{dt}}{T_m^2}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R}.$$

La pente de la droite $\log_e[(dT/dt)/T_m^2] = f(1/T)$ donne l'énergie d'activation de la réaction. Nous avons appliqué cette relation à la transformation du perrhénate d'ammonium en bioxyde $ReO_{2+x}N_y$. Nous avons effectué trois séries de mesures pour cette transformation et nous avons appliqué la méthode des moindres carrés sur chaque série de résultats, pour calculer l'énergie d'activation.

La valeur moyenne $27 \pm 2,5$ kcal/mole, coïncide avec la valeur trouvée antérieurement par thermogravimétrie. La valeur trouvée par analyse thermique différentielle est connue avec une marge d'incertitude d'environ 10 %.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) P. Gibart, K. Traore et J. Brenet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1296.
(2) P. Gibart, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1964, p. 70.
(3) H. E. Kissinger, *Res. Nat. Bur. Stand.*, 57, 1956, p. 217.
(4) P. Murray et J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 187, 1949, p. 204.

(*Laboratoire d'Électrochimie et Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement d'un système électrochimique à champ non uniforme en régime transitoire.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Guy Bronoël, Eugène Levart, Arthur A. Pilla** et **Emmanuel Poirier d'Angé d'Orsay**, présentée par M. Georges Champetier.

En examinant le comportement en régime impulsionnel d'une ligne de transmission, on constate que les mesures de chute ohmique effectuées par la méthode de l'interrupteur ou en courant alternatif sur des systèmes à champ non uniforme sont sans signification. En revanche, on propose une méthode de détermination de cette chute ohmique ainsi que des termes capacitifs et faradiques à une électrode monotubulaire à triple contact.

Les études de cinétique électrochimique faisant de plus en plus appel à des méthodes non stationnaires, il a paru intéressant d'analyser le comportement en régime transitoire des électrodes à géométrie expansée, poreuses ou spongieuses, noyées ou à triple contact, dont les applications sont actuellement nombreuses. Ces électrodes se caractérisant par l'existence d'un champ électrique non uniforme [(1), (2)], les phénomènes transitoires dont elles sont le siège ne peuvent s'interpréter de manière simple. On montre, dans cette Note, que l'évaluation directe de la chute ohmique, habituellement faite par la méthode dite « de l'interrupteur » (3) ou par celle du pont de compensation (4), n'est pas possible dans le cas des électrodes à champ non uniforme et que les difficultés rencontrées ne peuvent être surmontées qu'au prix d'une analyse plus approfondie des phénomènes.

Dans une Note précédente (5), on a déjà signalé qu'une électrode de texture complexe pouvait se ramener, pour son étude, à une structure ordonnée, électrochimiquement équivalente. Le modèle le plus élémentaire en est alors l'électrode monotubulaire. Le comportement de ce modèle en régime transitoire ne pourra, en principe, être défini qu'en exprimant, en plus de la variation de la tension de l'électrode en fonction du temps, $V = f(t)$, l'expression du gradient de V. Lorsque le diamètre du tube est petit devant sa longueur, on peut se contenter, avec une bonne approximation, de ne considérer que la composante $\partial V/\partial x$, où $x$ est pris sur l'axe du cylindre.

Par ailleurs, comme il a été prouvé que, pour une électrode à gaz polarisée, la zone réactionnelle efficace est localisée au ménisque (6), la quasi-totalité du tube peut être considérée comme électrochimiquement inerte. Ainsi se justifie le concept d'une ligne de transmission (7), équivalente au système électrochimique étudié ici, ligne de type RC (R, résistance totale de l'électrolyte contenu dans le tube; C, capacité totale de double couche de l'électrode), à perditance nulle, fermée à son extrémité sur une résistance $R_f$ égale à la résistance de polarisation de l'électrode (*figure*.).

Les équations différentielles auxquelles obéissent la tension V et le courant I au point $x$ de la ligne, sont les suivantes :

$$\frac{\partial^2 V(x, t)}{\partial x^2} = \frac{RC}{l^2} \frac{\partial V(x, t)}{\partial t} \tag{1}$$

et

$$\frac{\partial^2 I(x, t)}{\partial x^2} = \frac{RC}{l^2} \frac{\partial I(x, t)}{\partial t}. \tag{2}$$

Appliquons brusquement (avec un temps de montée négligeable) à l'origine O de cette ligne une impulsion galvanostatique d'une intensité $I_0$. L'expression explicite de la fonction $V = f(x, t)$ peut alors être obtenue

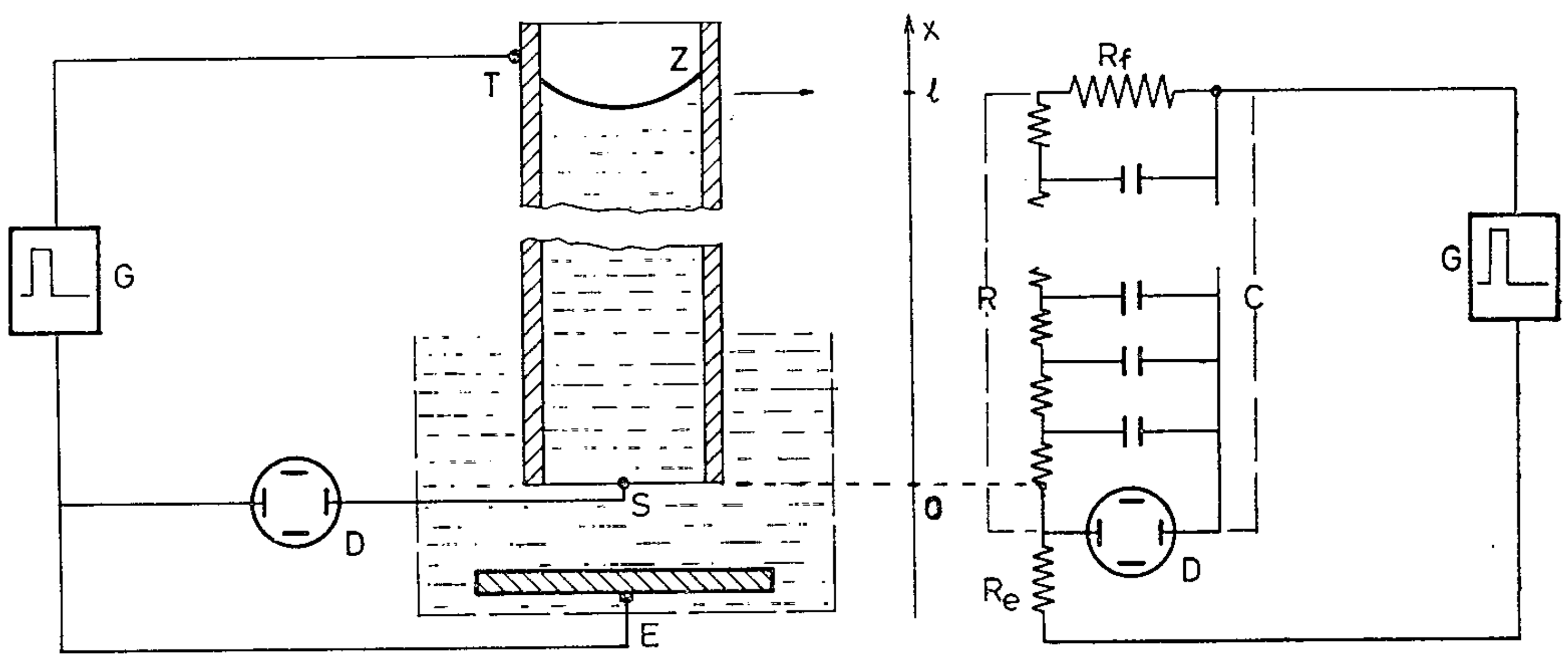



Schéma d'une cellule comportant une électrode tubulaire à gaz et de son circuit équivalent. T, électrode tubulaire; S, électrode de comparaison; E, contre-électrode; Z, zone réactionnelle; R, résistance de l'électrolyte (tube); $R_e$, résistance de l'électrolyte (hors tube); $R_f$, résistance de polarisation; C, capacité de double couche; G, générateur d'impulsions; D, oscilloscope.

à l'aide de la transformation de Laplace. La transformée de la fonction recherchée s'écrit en effet comme suit :

$$U(x, s) = \frac{I_0 R \left[ \frac{R}{R_f} \operatorname{sh}\left(1 - \frac{x}{l}\right)\sqrt{RCs} + \sqrt{RCs} \operatorname{ch}\left(1 - \frac{x}{l}\right)\sqrt{RCs} \right]}{s\sqrt{RCs}\left[ \frac{R}{R_f} \operatorname{ch}\sqrt{RCs} + \sqrt{RCs} \operatorname{sh}\sqrt{RCs} \right]}. \tag{3}$$

Plus particulièrement, pour $x = 0$ (ce qui correspond au cas en pratique le plus intéressant où la tension est mesurée à l'aide d'une électrode de comparaison placée dans le plan frontal de l'électrode monotubulaire), cette équation devient

$$U(0, s) = \frac{I_0 R \left[ \frac{R}{R_f} + \sqrt{RCs} \coth\sqrt{RCs} \right]}{s\sqrt{RCs}\left[ \frac{R}{R_f} \coth\sqrt{RCs} + \sqrt{RCs} \right]}. \tag{4}$$

La transformation inverse de cette dernière fonction peut être effectuée grâce à l'une ou à l'autre des deux approximations suivantes :

1° $\coth\sqrt{RCs} = 1$, ce qui donne

$$U_1 = \frac{I_0}{s}\sqrt{\frac{R}{Cs}}; \tag{5}$$

2° $\coth\sqrt{RCs} = 1/\sqrt{RCs} + \sqrt{RCs}/3$, ce qui donne

$$U_2 = \frac{I_0 R\left[RCs + 3\left(\frac{R}{R_f} + 1\right)\right]}{s\left[\left(\frac{R}{R_f} + 3\right)RCs + \frac{R}{3R_f}\right]}. \tag{6}$$

On notera que l'erreur maximale, résultante de l'emploi de la meilleure de ces deux approximations, intervient pour $s \cong 2,7/RC$. Dans les conditions les plus défavorables ($R \gg R_f$ ou $R \ll R_f$), elle atteint $\pm 7,8$ %, mais elle est en général beaucoup plus faible et atteint son minimum pour $R/R_f \cong 1,64$.

En retransformant les expressions (5) et (6), on obtient respectivement :

$$V(0, t) = 2I_0\sqrt{\frac{Rt}{\pi C}} \tag{7}$$

et

$$V(0, t) = I_0(R + R_f) - I_0\left[(R + R_f) - \left(\frac{RR_f}{R + 3R_f}\right)\right]\exp\left[-\frac{3t}{(R + 3R_f)C}\right]. \tag{8}$$

Il résulte de l'équation (8) que lorsque $t \to \infty$, V tend vers la valeur limite prévisible :

$$V(0, \infty) = I_0(R + R_f). \tag{9}$$

Une vérification effectuée sur une ligne de transmission dont le rapport $R/R_f$ pouvait varier de 0,1 à 10, nous a permis de constater que l'équation (7) décrit en effet correctement la portion initiale de la courbe expérimentale $V = f(t)$ jusqu'à un point tel ($t \cong RC/\pi$) qu'on puisse lui substituer avantageusement l'équation (8) qui reste à son tour valable jusqu'à l'établissement de l'état stationnaire. L'écart maximal observé dans ces expériences ne dépasse jamais 5 %.

Par ailleurs, il résulte de la linéarisation de l'équation (8) que, pour des valeurs de $R_f/R$ grandes (par exemple $R_f/R > 30$), une portion de la courbe expérimentale peut être assimilée avec une bonne approximation à une fonction linéaire de la forme

$$V(0, t) = I_0\left(\frac{R}{3} + \frac{t}{C}\right). \tag{10}$$

Bien que la fonction $V = f(t)$ soit monotone, avec les électrodes poreuses à gaz, il est souvent observé sur la courbe expérimentale, dans les premiers

instants après l'enclenchement ou le déclenchement de l'impulsion, un brusque saut de tension.

Par analogie avec les électrodes planes, la valeur de ce saut est très souvent identifiée à la chute ohmique ($I_0R$) existant dans le système et utilisée pour corriger les mesures de polarisation effectuées en régime stationnaire. En fait, de telles discontinuités dépendent étroitement des conditions d'observation (vitesse du balayage à l'oscilloscope) et de la vitesse de montée du générateur d'impulsion. Dans le cas des électrodes de géométrie expansée, aucune signification précise ne peut donc être accordée à la valeur de la chute ohmique ainsi déterminée.

En revanche, la connaissance de la courbe expérimentale $V = f(t)$ permet grâce à l'utilisation des équations (7) à (10) de déterminer non seulement la valeur de la chute ohmique $I_0R$, mais également celle des paramètres $R_f$ et C. De plus, lorsque la résistivité de l'électrolyte et la capacité spécifique de la double couche sont connues, les paramètres géométriques de l'électrode (le diamètre et la longueur de la partie mouillée) peuvent être également calculés.

Phénoménologiquement, le comportement d'une électrode monotubulaire, soumise à une impulsion, se caractérise par une progression à l'intérieur du tube de l'énergie fournie par le générateur. D'une manière symétrique, le phénomène de retour après l'interruption du courant doit être considéré comme une régression de l'énergie emmagasinée dans les capacités du système. Des phénomènes analogues interviennent, bien entendu, lorsque l'électrode est soumise à un courant alternatif. L'existence de tels processus est la conséquence du fait que la capacité de chaque élément de l'interface se trouve associée à une résistance d'origine ohmique, variable selon l'emplacement de l'élément considéré. Une telle distribution des capacités et des résistances n'est pas particulière à l'électrode monotubulaire à triple contact étudiée ici, mais est caractéristique de toutes les cellules électrolytiques à répartition de champ irrégulière. Ainsi pour tous les systèmes électrochimiques à champ non uniforme, les valeurs des capacités et de la composante ohmique, mesurées en régime alternatif ou impulsionnel, varient avec la fréquence du signal utilisé.

(*) Séance du 13 avril 1964.


(1) V. S. Daniel-Bek, *Zh. fiz. khim.*, 22, 1948, p. 696.
(2) O. S. Ksenzhek et V. V. Stender, *Zh. fiz. khim.*, 31, 1957, p. 117.
(3) E. Yeager, T. Dey et F. Hovorka, *J. Phys. Chem.*, 57, 1963, p. 268.
(4) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publ., New-York, 1954, p. 166-168.
(5) M. Bonnemay, G. Bronoël et E. Levart, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3394.
(6) M. Bonnemay, G. Bronoël et E. Levart, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3885.
(7) G. Feuillade, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2786.


*(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)*

PHOTOCHIMIE. — *Photoionisation des composés aromatiques dans l'acide borique. Mise en évidence d'un processus à deux photons.* Note (*) de MM. **Jacques Joussot-Dubien** et **Robert Lesclaux**, présentée par M. Paul Pascal.

La photoionisation des composés aromatiques incorporés dans un verre d'acide borique s'effectue en trois temps : 1° excitation dans le premier état excité; 2° passage à l'état triplet; 3° photoionisation à partir de l'état triplet.

La plupart des molécules aromatiques incorporées dans un verre d'acide borique donnent des produits colorés, lorsqu'on les irradie en lumière ultraviolette, à la température ordinaire. Ces produits ont été identifiés à des ions positifs [(1), (2)], mais le processus de la photoionisation est encore mal connu. Seuls Buck, Van der Lugt et Oosterhoff (3) ont tenté de l'expliquer en reliant la vitesse de photoionisation à la basicité des états singulets excités.

Nous avons remarqué au cours d'une étude magnétique de ce phénomène (4) que l'ionisation était d'autant plus facile que la durée de vie de la phosphorescence du composé était plus longue. On peut alors penser que l'état triplet des molécules intervient dans le processus d'ionisation. Une irradiation relativement intense du triphénylène, par exemple, provoque à la fois un passage quasi total des molécules à l'état triplet et une rapide photoionisation. Par contre, l'anthracène et le pérylène, très difficilement ionisables, ne manifestent pas, dans ces conditions, une phosphorescence détectable. Il est bien connu par ailleurs qu'il est très difficile de peupler leur état triplet.

On sait que la fraction de molécules excitées est proportionnelle, si elle reste faible, à la durée de vie de l'état excité. Nous avons donc mesuré les durées de vie $\tau$ de la phosphorescence de quelques carbures aromatiques dans l'acide borique (5), et nous les avons comparées aux vitesses d'ionisation correspondantes mesurées par Buck et coll. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant où $k$ représente la constante de vitesse de photoionisation. Ces résultats montrent qu'il doit exister une relation entre la vitesse d'ionisation et la facilité de peupler l'état triplet d'un composé.

| Molécule. | Log $k$. | $\tau$ (s) |
|---|---|---|
| Diphényle | 1,7 | 3 |
| Phénanthrène | 1,6 | 2,8 |
| Naphtalène | 1 | 1,6 |
| Pyrène | 0,8 | 0,35 |
| Anthracène | 0,2 | Pas de phosphorescence détectable |
| Pérylène | 0,1 | Pas de phosphorescence détectable |

Nous avons pu montrer que les deux phénomènes sont directement liés en provoquant la photoionisation du triphénylène préalablement

excité dans son état triplet, par irradiation en dehors des bandes $S^* \leftarrow S$. Le triphénylène offre, pour cette étude, plusieurs avantages :

— La durée de vie de sa phosphorescence dans l'acide borique à la température ordinaire est exceptionnellement longue, de l'ordre de 10 s. Il est donc possible de maintenir une forte proportion de triphénylène dans l'état triplet pendant plusieurs secondes. De plus, le rendement élevé de la phosphorescence permet d'obtenir en quelques dixièmes de seconde d'irradiation, près de 100 % des molécules dans l'état triplet.

— Les bandes d'absorption $T^* \leftarrow T$ du triphénylène correspondent à une énergie relativement élevée (27 780 et 28 580 $cm^{-1}$) et cependant, restent en dehors des bandes d'absorption $S^* \leftarrow S$.

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons d'acide borique de 0,4 mm d'épaisseur, contenant 2 à $3.10^{-4}$ g de triphénylène par gramme de verre. Le principe en est le suivant :

L'échantillon est irradié à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure, le faisceau lumineux traversant un filtre constitué d'une solution relativement concentrée de triphénylène dans l'éthanol. Cependant pour porter le triphénylène, incorporé dans le verre d'acide borique, dans son état triplet, ce filtre est dégagé pendant quelques dixièmes de secondes toutes les 8 s. L'irradiation dure environ 2 mn. Un dispositif automatique assure la régularité et la reproductibilité de toutes ces opérations. La quantité d'ions formée est déterminée en mesurant la densité optique, à 410 mμ, de la tache bleue formée par l'ionisation. La quantité d'ions produite est comparée à celle obtenue sur un échantillon identique, irradié dans les mêmes conditions, mais en remplaçant la solution de triphénylène par un écran opaque. Cette deuxième mesure donne la quantité d'ions formée pendant les excitations successives du triphénylène destinées à peupler l'état triplet lors de la première expérience. Nous avons vérifié que le rayonnement filtré par la solution de triphénylène ne provoque pas d'ionisation sensible du triphénylène non excité.

Plusieurs séries de mesures ont conduit à des résultats reproductibles. La quantité d'ions formée lors de la première expérience est toujours environ deux fois supérieure à celle formée lors de la deuxième expérience. Incontestablement on peut donc provoquer une photoionisation importante du triphénylène en l'irradiant en dehors des bandes d'absorption $S^* \leftarrow S$.

Les résultats obtenus dans un cas particulier, joints à la relation observée entre la vitesse de photoionisation et la durée de vie de la phosphorescence, laissent peu de doute sur le fait que l'état triplet de ces molécules aromatiques est une étape de la photoionisation. Ainsi, en irradiant dans le proche ultraviolet, deux photons d'énergie différente, absorbés successivement, seraient nécessaires pour arracher un électron de la molécule.

Schématiquement le phénomène peut être représenté de la manière suivante :

$$A \xrightarrow{h\nu_1} A^* \qquad \text{(absorption d'un photon } h\nu_1\text{)},$$

$$A^* \rightarrow {}^{T}A \qquad \text{(passage à l'état triplet)},$$

$${}^{T}A \xrightarrow{h\nu_2} A^+ + e^- \qquad \text{(absorption d'un photon } h\nu_2 \text{ et ionisation)}.$$

Il est possible qu'un tel processus à deux photons puisse être mis en jeu dans la plupart des cas de photoionisation en lumière ultraviolette.

Très récemment, un phénomène analogue, faisant intervenir successivement deux photons avec passage à l'état triplet, a été mis en évidence au cours de l'irradiation ultraviolette d'une solution gelée de diphénylamine dans l'éthanol, conduisant à la formation de radicaux libres (6).

Les résultats que nous avons obtenus montrent une fois de plus l'importance du rôle joué par les états triplets en Photochimie.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) P. Bennema, G. J. Hoijtink, J. H. Lupinski, L. J. Oosterhoff, P. Seclier et J. D. Van Voorst, *Mol. Phys.*, 2, 1959, p. 431.

(2) J. H. Lupinski, *Thesis*, Free University, Amsterdam, 1959.

(3) H. M. Buck, W. Th. Van der Lugt et L. J. Oosterhoff, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 173.

(4) J. Joussot-Dubien et R. Lesclaux, *Acta Polonica* (sous presse).

(5) MM. Rousset et Dupuy nous ont permis d'effectuer ces mesures sur leurs appareils.

(6) Kh. S. Bagdasar'yan, V. I. Muromtsev et Z. A. Sinitsyna, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 152, (2), 1963, p. 349; V. I. Kholmlgorov, E. V. Baranov et A. N. Terenin, *Ibid.*, 152, (6), 1963, p. 399.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
*Université de Bordeaux-Talence, Gironde.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction des rayons X du stade de pré-précipitation dans le protoxyde de fer.* Note (*) de MM. **Jack Manenc**, **Jacques Bourgeot** et **Toshio Herai**, présentée par M. Georges Chaudron.

La forme des nœuds de diffusion anormale des rayons X change en fonction de la température de revenu. La distorsion du réseau n'est réellement planaire qu'après vieillissement à 300°C. La lacune de miscibilité métastable, dans laquelle coexistent transitoirement le protoxyde riche en fer et le protoxyde riche en oxygène ordonné de composition voisine de $Fe_{0,920}O$, a pour limite supérieure approximative l'isotherme 320°C.

La décomposition du protoxyde de fer par maintien à une température inférieure à 570°C, débute par un stade de pré-précipitation [(1), (2)]. La diffusion anormale des rayons X qui caractérise ce stade a pour origine la formation de plaquettes cohérentes de protoxyde riche en oxygène dans laquelle les lacunes de fer sont probablement ordonnées (3).

Nous avons effectué récemment des expériences complémentaires en ce qui concerne la modification de la forme des nœuds de diffusion anormale des rayons X en fonction de la température et les conditions de son apparition.

Des échantillons à gros grains cristallins ont été utilisés; ils ont été préparés par oxydation totale de fer pur dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, ce qui permet de contrôler la composition finale de l'oxyde (4). Les cristaux sont séparés par clivage à la température de l'azote liquide. Ils sont reportés dans le domaine de stabilité à 1100° et trempés. Le traitement et la trempe à l'eau sont effectués dans des ampoules de silice à parois minces, méthode qui permet de conserver la composition et d'éviter la pulvérisation des cristaux par le choc thermique dû au contact direct de l'eau.

La forme des nœuds satellites autour des réflexions de Bragg dépend de la température de revenu. Nous avons utilisé pour le montrer la méthode de focalisation ponctuelle (5) sur la réflexion 200, pour laquelle les nœuds satellites, au nombre de deux, sont situés sur la direction [100] de l'espace réciproque. La largeur des taches, dans les directions perpendiculaires à cet axe, pour les vieillissements opérés à 300°C, correspond à la largeur géométrique, elle-même déterminée par le montage. Il n'en est pas ainsi pour les températures inférieures, pour lesquelles on constate un élargissement des nœuds satellites. La figure 1 montre les différentes formes obtenues au terme du vieillissement, à 300, 250, 200 et 150°C. On remarque, en particulier, pour 150°C l'étalement considérable des taches satellites, la région sans diffusion au voisinage du plan passant par le nœud 200 et perpendiculaire à la direction centrale. Les diagrammes ont été réalisés en faisant osciller les échantillons autour de l'axe [010]. Le changement de forme en fonction de la température de revenu des nœuds satellites

a été observé pour les trois compositions étudiées : $Fe_{0,948}O$, $Fe_{0,931}O$ et $Fe_{0,924}O$.

Ces résultats montrent que la modulation du réseau n'est réellement planaire qu'après revenu à 300°C ; il se forme alors sans doute des plaquettes

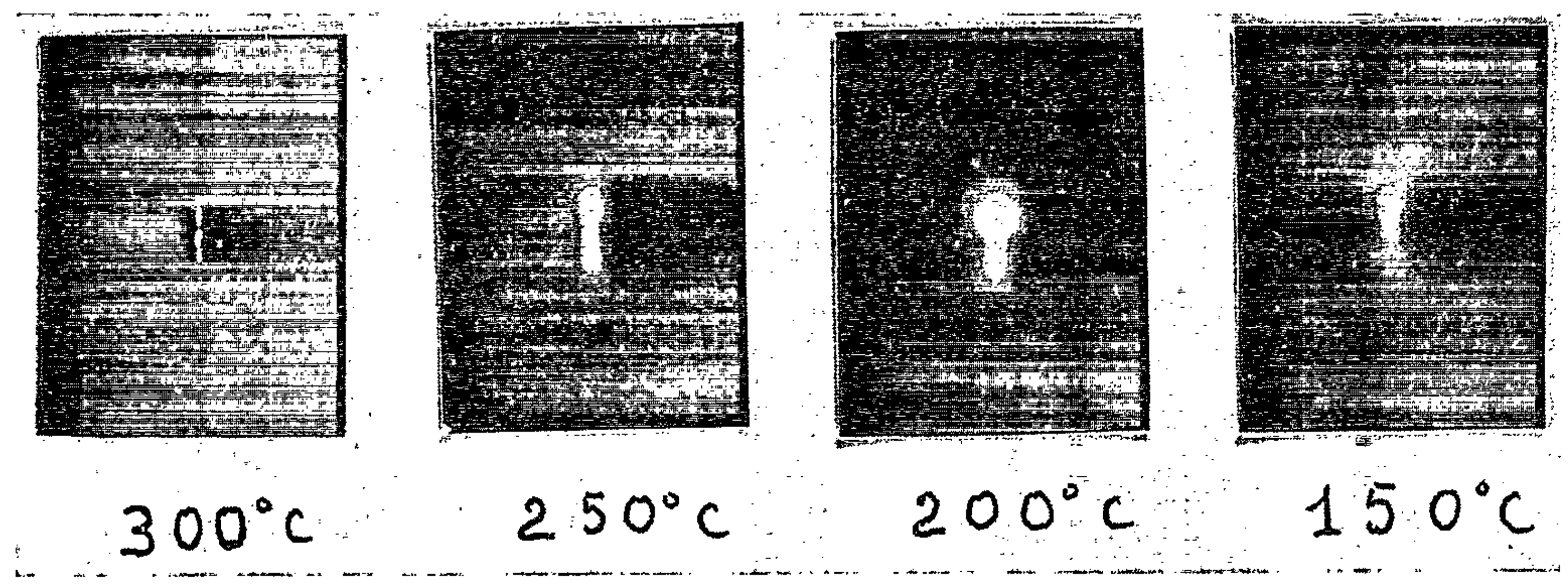



Fig. 1. — Nœuds satellites au voisinage de la réflexion 200 pour des cristaux vieillis à 300, 250, 200 et 150°C.

de grandes dimensions latérales. Par contre, après traitement à 150°C, la distorsion est à trois dimensions. On a d'ailleurs imaginé pour les alliages métalliques à durcissement des modèles de distorsion à symétrie sphérique

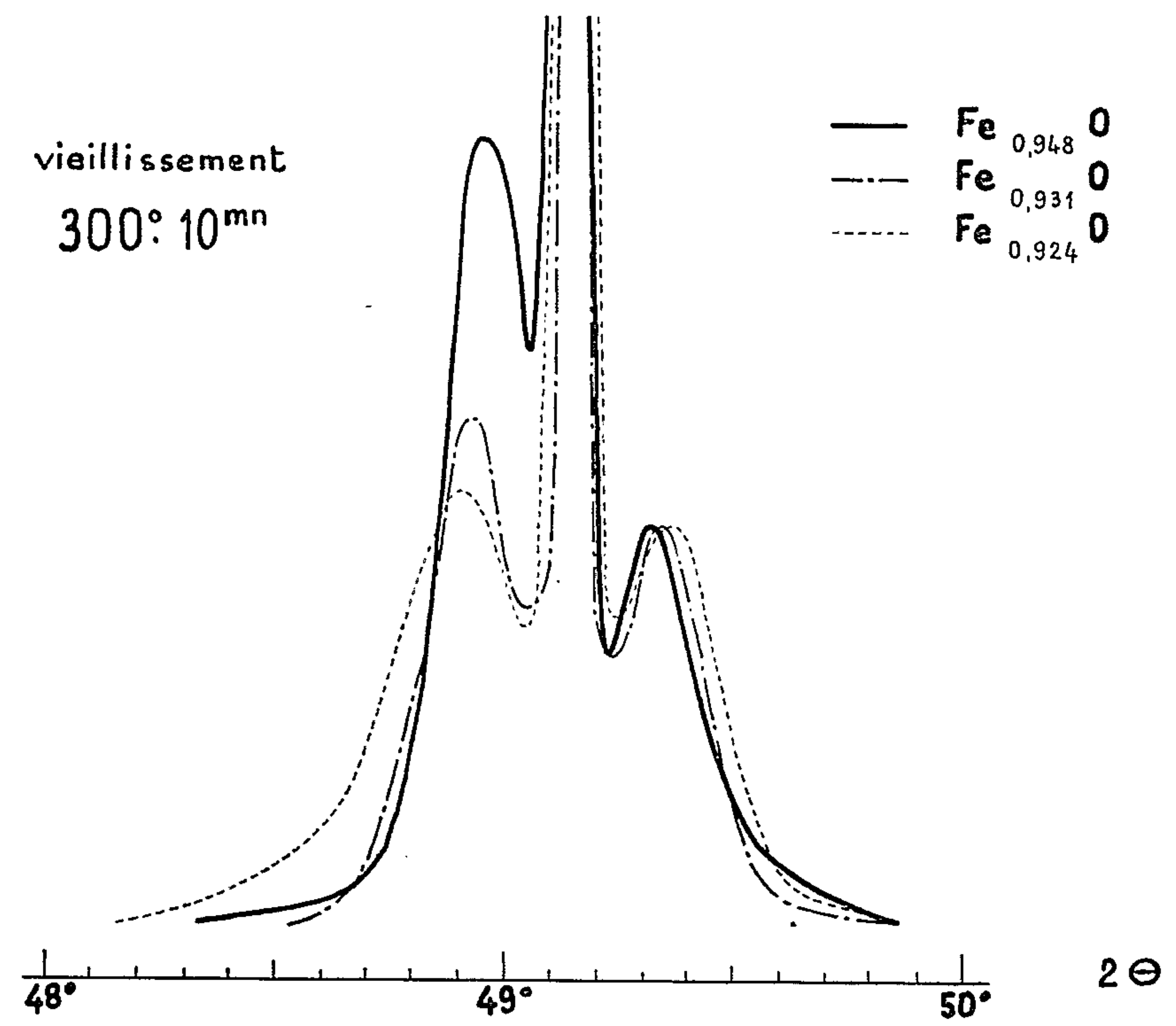



Fig. 2. — Enregistrement au microdensitomètre de l'intensité diffusée au voisinage de 200 pour $Fe_{0,948}O$, $Fe_{0,931}O$ et $Fe_{0,924}O$ après 10 mn à 300°C.

qui conduisent à une forme de diffusion anormale comparable à celle observée ici ([6]).

Le stade de pré-précipitation apparaît dans un domaine limité du diagramme fer-oxygène. Il lui correspond donc une lacune de miscibilité métastable dont nous avons recherché les limites.

On observe la diffusion anormale jusqu'à la composition $Fe_{0,924}O$, ce qui nous permet de situer la limite de la lacune du côté riche en oxygène vers $Fe_{0,920}O$.

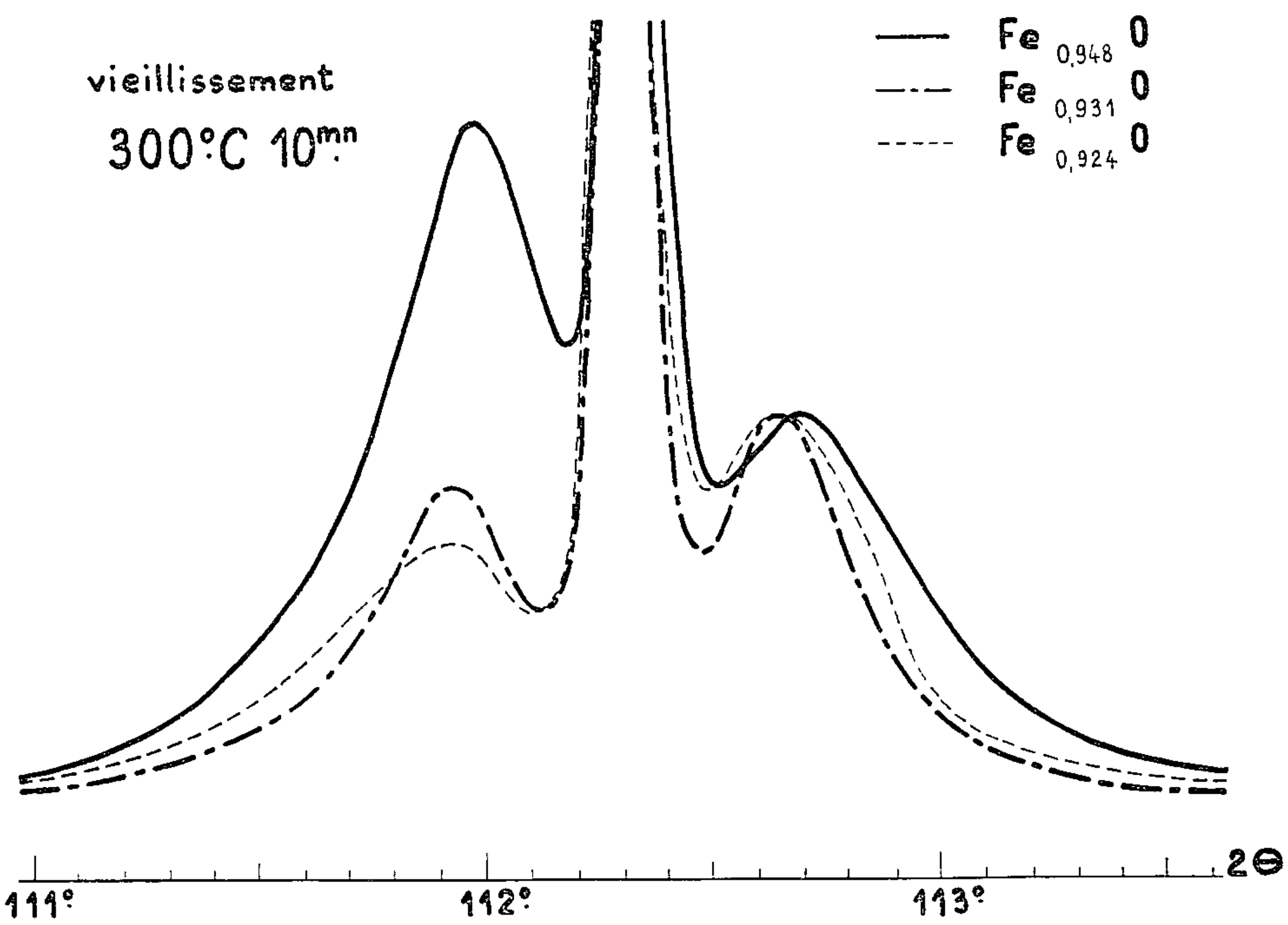



Fig. 3. — Enregistrement au microdensitomètre de l'intensité diffusée au voisinage de 400 pour $Fe_{0,948}O$, $Fe_{0,931}O$ et $Fe_{0,924}O$ après 10 mn à 300°C.

De plus, nous avons étudié la variation d'intensité relative des nœuds satellites en fonction de la composition. Leur intensité est très dissymétrique au voisinage de 200 pour le protoxyde $Fe_{0,948}O$ saturé en fer. Le nœud situé du côté du centre du diagramme est, après un vieillissement de 10 mn à 300°C, deux fois plus intense que celui qui est situé du côté des grands angles. La dissymétrie est moins accentuée lorsque le protoxyde s'enrichit en oxygène et les intensités sont presque égales pour $Fe_{0,924}O$. La figure 2 montre les enregistrements au microdensitomètre de l'intensité pour trois compositions. Les unités en ordonnée sont arbitraires, les angles en abscisse ne sont valables que pour $Fe_{0,948}O$.

La dissymétrie des nœuds satellites s'explique qualitativement par la variation des quantités relatives du protoxyde riche en fer et du protoxyde pauvre en fer ([7]). Cependant la dissymétrie devrait exister pour $Fe_{0,924}O$ et être dans le sens contraire de celle trouvée pour le protoxyde riche en fer,

puisque cette composition est voisine de la limite du domaine à deux phases du côté de l'oxygène. La symétrie devrait être réalisée pour une composition intermédiaire.

La variation de densité électronique qui accompagne le changement de distance interréticulaire dans la modulation peut expliquer l'effet observé, qui est d'autant moins marqué que l'ordre de réflexion est plus élevé. Nous avons étudié les réflexions 400 pour les mêmes compositions. La dissymétrie des intensités des satellites s'inverse entre $FeO_{0,948}$ et $Fe_{0,931}O$. La figure 3 montre les enregistrements obtenus pour des vieillissements de 10 mn à 300°C.

Il convient de remarquer que si la variation de densité électronique influe sur l'intensité relative des nœuds satellites, elle n'est pas assez importante pour produire des nœuds dans les directions [010] et [001] au voisinage des réflexions 200 et 400.

En ce qui concerne la limite supérieure de la lacune de miscibilité métastable, nous la situons au voisinage de 320°C : nous n'observons de satellites, par vieillissement direct après trempe, que si la température de trempe est inférieure à 305°C. Néanmoins, la structure modulée produite par un vieillissement au-dessous de 300°C, continue à évoluer si l'on fait subir ensuite à l'échantillon un second vieillissement à 310°C; les nœuds satellites ne disparaissent pas, mais se rapprochent de la tache principale. Si le second traitement de vieillissement est effectué à 320° ou au-dessus, on n'observe plus la structure modulée, les zones sont donc remises en solution. Ainsi nous avons obtenu la réversion, puis la réapparition des nœuds satellites par les traitements successifs suivants : 10 mn à 300°C (apparition de nœuds satellites), puis 10 mn à 350° et trempe (disparition des nœuds satellites), enfin 10 mn à 300° (réapparition des nœuds satellites). Cependant la précipitation de la magnétite limite la durée des traitements ou le nombre de cycles de traitements qu'un échantillon peut subir.

Nous pouvons donc conclure, de l'observation des nœuds satellites et de leur intensité relative, à l'existence d'une lacune de miscibilité métastable qui s'étendrait du côté du fer au-delà de $Fe_{0,948}O$, du côté de l'oxygène jusqu'à $Fe_{0,920}O$ approximativement et dont la limite supérieure serait voisine de 320°C.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) J. Manenc, G. Vagnard et J. Bénard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1777.
(2) T. Herai et J. Manenc, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 684.
(3) J. Manenc, J. Bourgeot et J. Bénard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 931.
(4) G. Chaudron et R. Collongues, *Rev. Mét.*, 48, 1951, p. 917.
(5) J. Manenc, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 259.
(6) A. Guinier, *Solid State Physics*, Academic Press, New-York, 9, 1959, p. 293.
(7) T. J. Tiedema, J. Bouman et W. G. Burgers, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 300.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Oxydation chromique de l'alcool polyvinylique.* Note (*) de MM. **Yves Trudelle** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'alcool polyvinylique en solution dans un mélange aqueux contenant du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, se dégrade rapidement. Néanmoins, si l'oxydant est présent en quantité limitée, on peut isoler, du milieu réactionnel, un polymère modifié qui contient simultanément des groupes carboxyliques terminaux, des fonctions carbonyle, et des doubles liaisons éthyléniques conjuguées avec les précédentes.

1. Introduction. — Plusieurs auteurs ont déjà étudié la réaction d'oxydation de l'alcool polyvinylique $[-CH_2-CHOH-]_n$ par les formes hexavalentes du chrome. Certains, réalisant cette oxydation à chaud et dans des milieux concentrés en oxydant, ont cherché délibérément à dégrader totalement le composé organique en espèces de faible poids moléculaire de façon à identifier la nature de l'enchaînement polymérique initial. D'autres, opérant avec des milieux plus dilués et à température modérée ont tenté au contraire de conserver, en la modifiant, la structure macromoléculaire ainsi traitée. Dès les premières expériences, des divergences sont apparues, qui mirent en évidence l'importance des conditions opératoires. Alors que W. O. Herrmann et W. Haehnel [1] mentionnent que l'alcool polyvinylique n'est pas attaqué par l'acide chromique, C. S. Marvel et C. E. Denoon [2] indiquent qu'en solution aqueuse, ce même polymère est complètement oxydé par le bichromate de potassium après 2 h de contact. Le produit formé serait une polycétone capable d'être ultérieurement scindée en acide acétique et en acétone par ébullition avec de la soude. Récemment, I. Sakurada et S. Matsuzawa [3] ont repris des expériences semblables en s'attachant à étudier les produits partiellement dégradés. En opérant avec des quantités limitées d'oxydant, ils ont pu isoler, après dialyse du milieu réactionnel, un composé macromoléculaire modifié dans lequel ils ont reconnu et dosé des groupes terminaux carboxyliques et aldéhydiques ainsi que des fonctions cétone.

Il paraît vraisemblable que la nature du milieu puisse modifier notablement cette réaction puisque les potentiels normaux apparents d'oxydo-réduction du chrome évoluent sensiblement avec le pH et qu'ils sont modifiés par la présence d'anions capables de complexer la forme réduite $Cr^{3+}$ [4].

Ces remarques nous ont amenés à effectuer quelques expériences complémentaires.

2. Résultats expérimentaux. — 2.1. *Dégradation de l'alcool polyvinylique en solution chromique.* — Quand on laisse, sous azote, à 25°C, une solution aqueuse d'alcool polyvinylique contenant également de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium, on note une importante dimi-

nution de la viscosité spécifique ([5]) du milieu. En opérant avec une quantité limitée d'oxydant correspondant par exemple, à 0,123 équivalent-oxygène ([6]) par motif monomère —$CH_2$—CHOH—, on observe, en fonction du temps, un abaissement relatif rapide de la viscosité spécifique, laquelle se stabilise après consommation totale de l'oxydant (2 h de contact environ) à 30 % de sa valeur primitive dans le cas d'un échantillon initialement désacétylé mais contenant encore 3,8 % de séquences α-glycol ([7]). Dans une opération parallèle effectuée sur un produit privé de ses liaisons α-glycol par un traitement préalable à l'acide periodique, la diminution relative de viscosité spécifique est apparue notablement plus lente et cette grandeur s'est abaissée, après consommation totale de l'oxydant, à 65% de sa valeur initiale.

L'écart entre les deux limites observées nous amène à penser d'une part que la coupure des séquences α-glycol est plus rapide que celle des liens β-glycol dans les conditions de l'expérience décrite et d'autre part que le premier processus exige une quantité d'oxydant moindre que celle qui est nécessaire au second.

2.2. *Modification de l'alcool polyvinylique par oxydation chromique.* — La dégradation de l'alcool polyvinylique en solution aqueuse sulfurique par le bichromate de potassium est précédée par une oxydation du polymère. En opérant avec des solutions plus concentrées que celles qui sont utilisées dans les essais viscosimétriques précédemment décrits mais en employant toujours des quantités d'oxydant insuffisantes pour provoquer la dégradation totale du polyalcool on obtient, après quelques heures, à température ordinaire, la réduction complète du bichromate. L'addition d'un non-solvant (méthanol ou acétone) provoque alors la précipitation simultanée du polymère et du sel de chrome et cet entraînement ne peut être évité même en ajoutant préalablement, à la solution, un agent complexant comme l'acide citrique ou l'E. D. T. A. Nous avons préféré éliminer le cation minéral en l'insolubilisant sous forme d'hydroxyde par addition de soude à chaud (80-90°). Après refroidissement l'insoluble est filtré. Le filtrat, jaune, contient le polymère modifié lié, vraisemblablement à l'état de complexe, à de faibles quantités de chrome.

*Conditions opératoires* :

A, solution aqueuse d'alcool polyvinylique : 8,86 g APV/100 ml;
B, solution aqueuse de bichromate de potassium 0,207 N;
C, solution aqueuse d'acide sulfurique 3 N;
*r*, équivalents-oxygène disponibles initialement pour un motif monomère.

| Essai. | A (ml). | B (ml). | C (ml). | *r*. |
|---|---|---|---|---|
| 1............ | 10 | 60 | 15 | 0,309 |
| 2............ | 10 | 40 | 15 | 0,206 |
| 3............ | 10 | 20 | 10 | 0,103 |

Les quantités de chrome III retenues à l'intérieur du polymère oxydé après séparation dans les conditions précédemment décrites sont alors

respectivement égales à $1{,}03 \cdot 10^{-2}$ (essai 1), $0{,}88 \cdot 10^{-2}$ (essai 2) et $0{,}45 \cdot 10^{-2}$ (essai 3) ions-gramme $Cr^{3+}$ pour un motif $—CH_2—CHOH—$ (44 g de polymère).

2.3. *Caractéristiques spectrographiques des polymères oxydés.* — L'examen spectrophotométrique des solutions jaunes obtenues met en évidence une forte absorption dans l'ultraviolet. On discerne deux maximums secondaires à 325 et 270 mμ précédant une bande intense située dans l'ultraviolet plus lointain (maximum entre 205 et 225 mμ). Les constantes d'extinction $\varepsilon = D/cl$ ($l$ en cm, $c$ en $g.l^{-1}$), sont respectivement égales dans les trois cas déjà cités à $\varepsilon_{325} = 1{,}54$, $\varepsilon_{270} = 4{,}99$ pour le produit 1, $\varepsilon_{325} = 1{,}08$, $\varepsilon_{270} = 3{,}70$ pour le produit 2 et à $\varepsilon_{325} = 0{,}41$, $\varepsilon_{270} = 2{,}23$ pour le produit 3. Le rapprochement qu'on peut faire entre ces spectres et ceux obtenus avec des solutions éthanoliques de crotonaldéhyde ($\lambda_{max} = 217$ μ) de sorbaldéhyde ($\lambda_{max} = 270$ mμ) et d'octatriénal ($\lambda_{max} = 316$ mμ) [8] permet d'avancer que le polymère oxydé contient une quantité appréciable de séquences $—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—[CH{=}CH—]_n—$ avec $n = 1, 2, 3$.

2.4. *Dosage chimique des doubles liaisons éthyléniques et des fonctions carbonyle dans les polymères oxydés.* — Les doubles liaisons éthyléniques présentes dans la structure étudiée peuvent être dosées par fixation de brome.

| | Produit. | | |
|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. |
| Insaturation (doubles liaisons pour 100 motifs monomères)........ | 8,3 | 7,1 | 2,0 |

La fréquence des fonctions carbonyliques a été estimée par réaction sur le chlorhydrate d'hydroxylamine. Les résultats obtenus sont vraisemblablement entachés d'erreur par défaut du fait de la fixation possible de l'acide chlorhydrique libéré sur les points d'insaturation.

| | Produit. | | |
|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. |
| Nombre de fonctions carbonyle pour 100 motifs monomères..... | 2,95 | 2,10 | 1,40 |

La confrontation des résultats analytiques et des observations spectrographiques conduit à penser que les doubles liaisons éthyléniques sont vraisemblablement localisées au voisinage des fonctions carbonyliques et qu'elles forment avec ces dernières des enchaînements conjugués. Il est probable qu'elles sont dues à une réaction de déshydratation intramoléculaire qui s'amorce sur les atomes d'hydrogène activés situés en $\alpha$ des fonctions carbonyle formées dans la première phase de la réaction d'oxydation.

3. Conclusions. — L'évolution subie par l'alcool polyvinylique dans une solution aqueuse acide de bichromate de potassium résulte d'une réaction complexe qui met en jeu au moins trois processus distincts. La transformation débute par une oxydation des groupes hydroxyle secondaires en fonctions cétone qui peuvent soit amorcer le long de la chaîne une réaction de déshydratation intramoléculaire conduisant à la formation de doubles liaisons conjuguées soit constituer la première phase d'une rupture de l'enchaînement polymérique. Dans le cas d'un échantillon contenant initialement des séquences α-glycol celles-ci se scindent en premier suivant un mécanisme plus rapide qui leur est propre.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) W. O. Herrmann et W. Haehnel, *Ber.*, 60, 1927, p. 1658.

(2) C. S. Marvel et C. E. Denoon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1045.

(3) I. Sakurada et S. Matsuzawa, *Chem. High Polym. Jap.*, 18, 1961, p. 256.

(4) G. Charlot, *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, Masson, Paris, 1957.

(5) Viscosité spécifique : $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ ($\eta$, viscosité de la solution; $\eta_0$, viscosité du mélange ternaire eau-acide sulfurique-bichromate correspondant aux conditions initiales).

(6) 1 équivalent-oxygène = 2 électrons-gramme = $2/3\ Cr^{6+} = 1/3\ Cr_2O_7^{--}$.

(7) Taux de α-glycol $= 100 \times \dfrac{\text{nombre de séquences —CH}_2\text{—CHOH—CHOH—CH}_2\text{—}}{\text{nombre de séquences —CH}_2\text{—CHOH—CH}_2\text{—CHOH—}}$.

(8) K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smokula et M. Hoffer, *Z. Physik. Chem.*, B 29, 1935, p. 371.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et Chimie*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie industrielle organique, Faculté des Sciences, Université de Nancy*,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Aspect cinétique de la « période d'ajustement » lors de la polymérisation par le système trichlorure de titane-aluminium triéthyle.* Note (*) de MM. **Alberto Martinato, Yves Chauvin** et **Gilles Lefebvre**, présentée par M. Georges Champetier.

On propose une équation cinétique s'appliquant à la « période d'ajustement » lors de la polymérisation du propylène et qui suppose une désactivation de certains centres actifs par le monomère; on interprète également la cinétique de polymérisation du cyclohexadiène par une désactivation par le monomère.

On sait [1] que lors de la polymérisation du propylène par le système trichlorure de titane (modification $\alpha$)-aluminium triéthyle, l'activité du catalyseur ne devient généralement constante qu'après une certaine période dite « d'ajustement » dont la durée est fonction de la forme sous laquelle se trouve le trichlorure de titane, et, semble-t-il, de la quantité de polymère formé; on tend à une activité constante par valeurs inférieures dans le cas où les lamelles de trichlorure sont de grandes dimensions (de 1 à 100 $\mu$) et par valeurs supérieures quand on utilise un catalyseur très finement broyé (inférieur à 2 $\mu$). On admet que l'augmentation d'activité est liée à une augmentation de la surface du catalyseur due à la désagrégation des cristaux sous l'action mécanique du polymère qui se forme à leur surface, tandis que la diminution est attribuée à un enrobement par le polymère des particules les plus fines qui ne sont alors plus accessibles au monomère.

Cependant, nous avons observé que dans le cas où le polymère formé est soluble dans le milieu de réaction, ce qui exclut toute action mécanique sur le catalyseur, on observe également une diminution d'activité au cours de la polymérisation. Il apparait d'autre part, que la loi qui régit la désactivation du catalyseur varie avec la nature du monomère mis en œuvre. Il semble donc préférable de supposer l'existence d'une réaction chimique de désactivation entre le monomère et certains centres de croissance; une telle réaction se traduirait cinétiquement par la relation

$$-\frac{da}{dt} = K_2 ac,$$

la réaction de croissance du polymère se traduisant par

$$-\frac{dc}{dt} = K_1 (a + a_0)\, c,$$

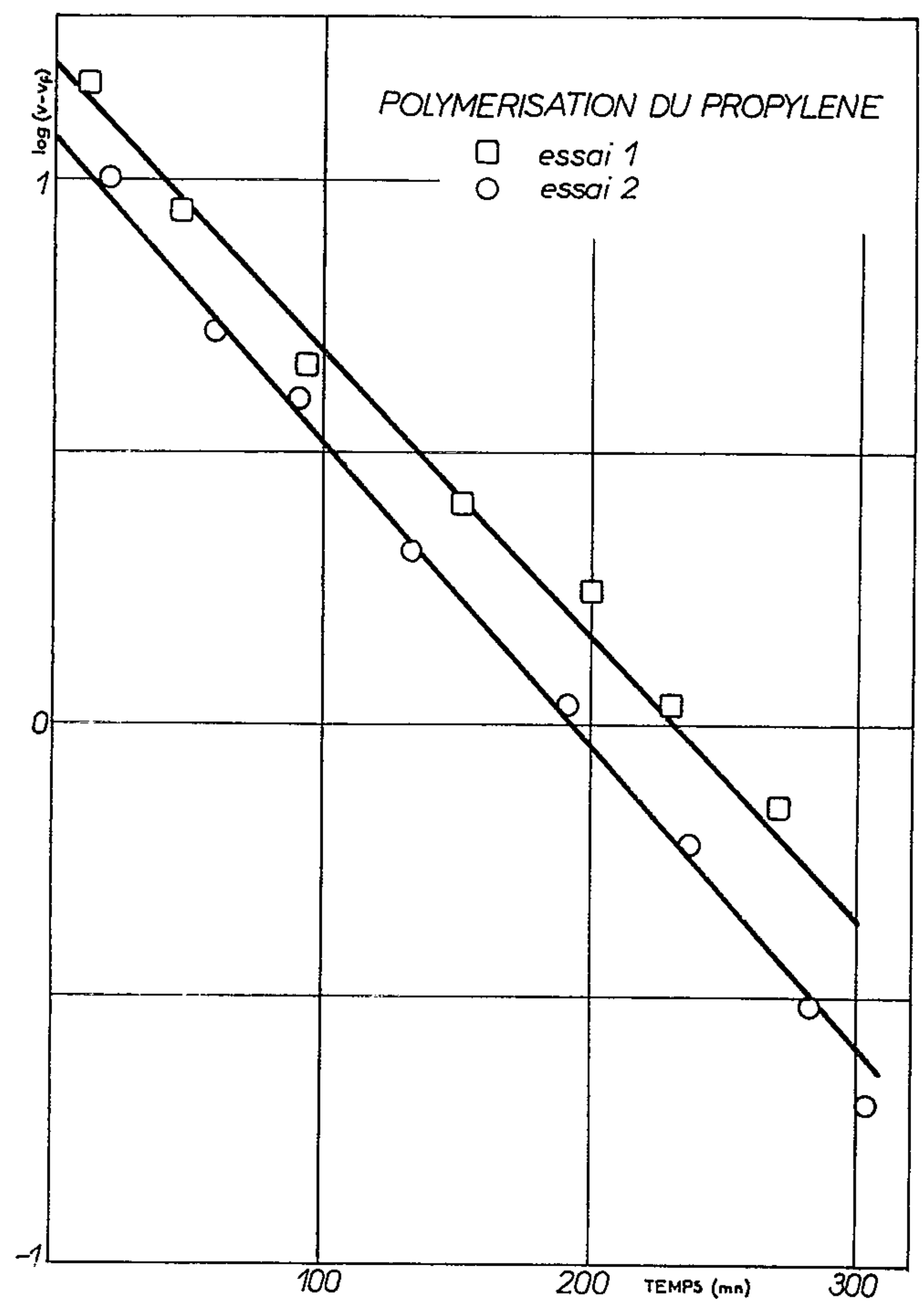
où $K_1$ et $K_2$ sont les constantes de vitesses de propagation et de désactivation; $a_0$ la concentration des centres actifs au temps $t = \infty$; $a + a_0$ la concentration au temps $t$; $c$ la concentration de monomère.

Si l'on opère à pression partielle de propylène constante, il vient

$$\nu = \frac{dQ}{dt} = K_1 (a + a_0) c,$$

$$-\frac{da}{dt} = K_2 a c,$$

où Q est la quantité de polypropylène formé au temps $t$. Par intégration de ces deux équations à concentration constante, et si l'on néglige la




Polymérisation du propylène : Température : 62°C. Solvant : octane. Propylène : pression partielle, 665 mm de mercure. Trichlorure de titane : essai 1, 1,6 g/l; essai 2, 1,2 g/l. Triéthylaluminium : essai 1, 7,5 g/l; essai 2, 4,7 g/l.

quantité de monomère participant à la désactivation du catalyseur en regard de celui qui participe à la formation de polymère, on obtient

$$\text{(1)} \qquad \frac{\nu - \nu_f}{\nu_i - \nu_f} = e^{-K_2 c t}$$

ou encore

$$Q - \nu_f t = (\nu_i - \nu) K_2 c,$$

où $\nu$ est la vitesse courante (mesurée par la consommation du propylène); $\nu_f$ est la vitesse initiale; $\nu_i$ est la vitesse finale.

On suppose qu'au temps $t = 0$, $Q = 0$; en réalité, on prend pour origine des temps, la fin d'une courte période d'induction (de 1 à 2 mn) pendant laquelle s'est néanmoins déjà formé un peu de polymère.

La relation (1) a déjà été proposée ([2]).

Dans le cas de la polymérisation du cyclohexadiène-1.3 où le polymère formé est de poids moléculaire suffisamment faible, ce qui élimine toute modification physique importante du milieu et le recouvrement du catalyseur par le polymère, la vitesse de disparition du monomère satisfait aux deux équations

$$-\frac{dc}{dt} = K_1 ac,$$

$$-\frac{da}{dt} = K_2 a^2 c$$

qui, intégrées à concentration variable, conduisent à la relation

$$\log\frac{a}{a_0} = \frac{K_2}{K_1}(c - c_0). \tag{2}$$

où $a_0$ et $c_0$ sont respectivement l'activité du catalyseur et la concentration du monomère au temps $t = 0$, et $a$ et $c$ l'activité et la concentration au temps $t$. En réalité la polymérisation est compliquée par l'existence d'une réaction de décomposition du cyclohexadiène en benzène et cyclohexène.

La vérification détaillée de la relation (2) fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 20 avril 1964.

([1]) G. NATTA et I. PASQUON, *Advances in Catalysis*, 11, 1959, p. 1.

([2]) T. KEII, *Nature*, 196, 1962, p. 160.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Osmométrie avec une membrane non sélective et évaluation de la masse moléculaire du soluté.* Note (*) de

Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode osmométrique avec membrane non sélective, mise au point antérieurement, est appliquée à la détermination des masses moléculaires de l'ordre de 6000 à 13000. Rappel de la méthode. Données expérimentales obtenues pour trois échantillons de polymères.

Nous avons proposé [1] :

$$s = \left| \frac{c_1 - c_2}{c_1 + c_2} \right|_{\pi=0} \tag{1}$$

comme expression du coefficient de sélectivité de la membrane, coefficient qui intervient dans la relation théorique

$$\pi_a = s\,\pi_{th}, \tag{2}$$

donnée par Staverman [2].

Rappelons que $c_1$ et $c_2$ sont les concentrations en soluté dans les compartiments 1 et 2 de l'osmomètre pour l'équilibre osmotique à la pression nulle. $\pi_a$ et $\pi_{th}$ désignent respectivement la pression apparente, mesurée avec une membrane non sélective, et la pression osmotique théorique.

La validité de l'expression (1) a été confirmée d'une manière satisfaisante pour des polymères ayant des masses moléculaires de 17 500 à 23 000, en comparant les résultats avec ceux obtenus parallèlement dans des conditions classiques d'osmométrie [(1), (3)].

La présente Note concerne l'application de cette expression à la détermination de masses moléculaires plus faibles.

*Les polymères étudiés* sont : *l'alcool polyvinylique* (fractions 6 et 7), et la *polyvinylpyrrolidone* (fraction 5). Pour les deux polymères envisagés, il s'agit de fractions de molécules relativement petites, provenant des fractionnements de produits du commerce, par additions successives d'acétone à leurs solutions aqueuses. Les échantillons fractionnés sont caractérisés par leurs viscosités intrinsèques.

*Méthode expérimentale.* — Toutes les expériences portent sur des solutions aqueuses de polymères, à 25°. La détermination des valeurs du coefficient s, et les mesures de la pression osmotique apparente sont faites dans les conditions décrites précédemment [(1), (3)]. L'équilibre apparent est atteint en 40 à 60 mn; l'équilibre final, à la pression nulle, en 40 à 65 h. Les mesures de la viscosité sont effectuées au moyen d'un viscosimètre du type Ostwald.

*Résultats.* — Les données relatives à la pression osmotique apparente sont représentées dans la figure 1, par des diagrammes pression réduite-concentration. Les droites tracées, extrapolées à la concentration $c \to 0$ donnent les valeurs de $\lim_{c \to 0} \pi_a/c$, qui servent à calculer les masses moléculaires apparentes ($M_a$). Celles-ci corrigées avec le coefficient s, correspondent aux masses moléculaires ($M_a \times s$), supposées réelles.

La figure 2 concerne les données de la viscosimétrie. Les courbes : nombre viscosimétrique en fonction de la concentration, donnent les viscosités intrinsèques $[\eta]$ des polymères, par l'intersection avec l'axe des ordonnées.

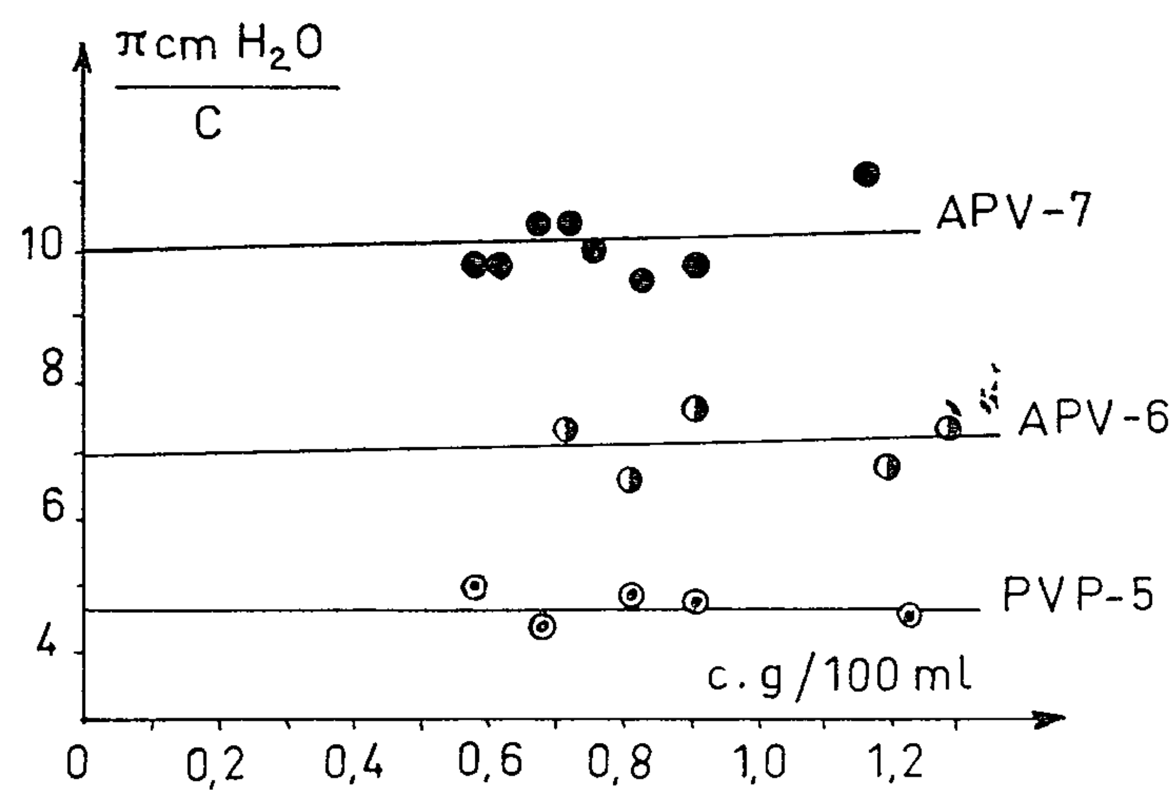



Fig. 1. — Pression apparente réduite en fonction de la concentration en polymère.
(APV-6 et APV-7, courbes relatives aux fractions 6 et 7 d'alcool polyvinylique; PVP-5, courbe concernant la fraction 5 de polyvinylpyrrolidone.)

Les principaux résultats numériques des expériences sont consignés dans le tableau I. Dans les colonnes 2 à 4 figurent les données qui ont servi au calcul des masses moléculaires portées dans les colonnes 5 à 7.

TABLEAU I.

*Données numériques des expériences.*

| Polymère. (1). | $[\eta]$. (2) | $\lim_{c \to 0} \frac{\pi_a}{C}$. (3) | S. (4) | Masse moléculaire. $M_a$. (5) | $M_a \times S$. (6) | $M_v$. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polyvinylpyrrolidone : | | | | | | |
| Fraction 5........... | 0,16 | 4,62 | 0,292 | 51 300 | 12 760 | 20 000 |
| Alcool polyvinylique : | | | | | | |
| Fraction 6........... | 0,23 | 6,87 | 0,259 | 36 800 | 9 650 | 8 800 |
| » 7........... | 0,19 | 10,00 | 0,225 | 25 300 | 5 700 | 6 500 |

Les conclusions qui se dégagent de cette étude sont les suivantes :

1° Comme dans les expériences antérieures [(1), (3)], faites avec quelques échantillons de tailles moléculaires plus élevées, des mêmes polymères, les masses moléculaires apparentes ($M_a$) sont très grandes si on les compare à ces mêmes masses moléculaires corrigées par le coefficient s($M_a \times s$), ou à celles obtenues avec la viscosimétrie ($M_v$).

2° Faute de membrane semi-perméable pour les polymères étudiés, nous n'avons, malgré de nombreux essais, pu déterminer leurs masses moléculaires par l'osmométrie classique. Ceci démontre indirectement que ces masses sont inférieures à 15 000.

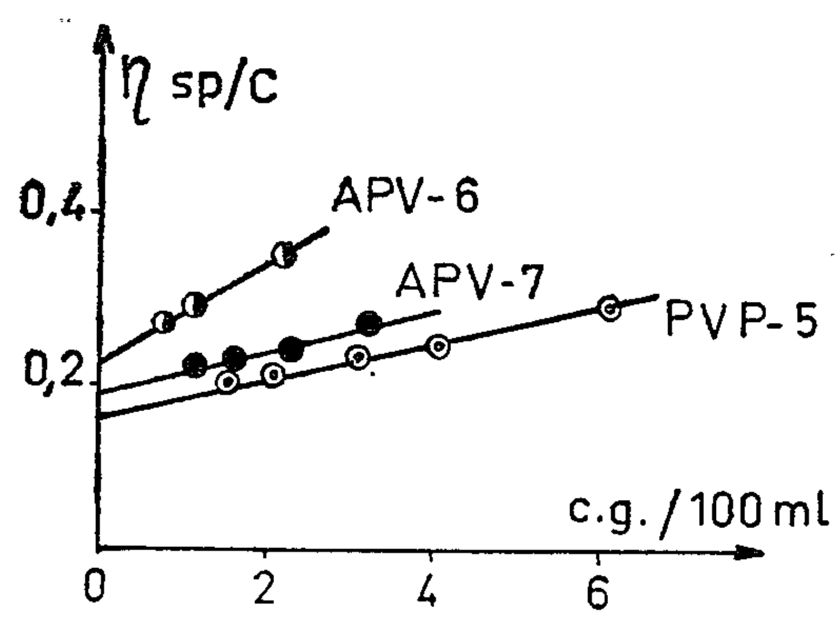



Fig. 2. — Variation du nombre viscosimétrique en fonction de la concentration en polymère. APV-6 et APV-7 (fractions 6 et 7 d'alcool polyvinylique); PVP-5 (fraction 5 de polyvinylpyrrolidone).

3° La masse moléculaire viscosimétrique ($M_v$) pour la polyvinylpyrrolidone, calculée d'après la relation :

$$[\eta] = 1,9.10^{-4} \times M_p^{0,68} \qquad (3)$$

est trop élevée par rapport à la valeur de ($M_a \times s$). La divergence paraît être due au fait que cette relation est basée sur la masse moléculaire en poids ($M_p$) et non sur la masse moléculaire en nombre ($M_n$). En effet, suivant les indications des auteurs (4), le rapport $M_p : M_n$ varie de 1,4 à 1,7, pour les échantillons de polyvinylpyrrolidone, qui n'ont subi qu'un seul fractionnement. Au contraire, pour les échantillons d'alcool polyvinylique, les valeurs de $M_v$ établies d'après l'équation

$$[\eta] = 6,87.10^{-4} \times M_n^{0,64} \qquad (4)$$

étalonnée avec des masses moléculaires osmotiques (5), correspondent avec une bonne approximation aux masses moléculaires apparentes corrigées ($M_a \times s$).

4° Quoiqu'il n'y ait pas de critère rigoureux pour la comparaison des masses moléculaires des polymères étudiés, nous pouvons néanmoins admettre, par analogie avec l'étude des fractions de tailles moléculaires

plus élevées, que les masses moléculaires apparentes corrigées ($M_a \times s$) de ces polymères, correspondent avec une très grande probabilité à leurs masses moléculaires réelles.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) F. Boyer-Kawenoki, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3544.
(2) A. J. Staverman, *Rec. Trav. Chim.*, 70, 1951, p. 345; 71, 1952, p. 624.
(3) F. Boyer-Kawenoki, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 203.
(4) H. P. Frank et G. B. Lévy, *J. Pol. Sc.*, 10, 1953, p. 371.
(5) A. Nakajima et K. Furudachi, *Chem. High Polym.* (Japon), 6, 1949, p. 460.

*(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'utilisation des particules $\alpha$ pour le dosage de l'oxygène et du carbone.* Note (*) de M. **Charles Engelmann**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons développé une méthode d'analyse par activation, d'application générale, utilisant des particules $\alpha$ de 44 MeV, fournies par un cyclotron. Les sensibilités de détection de l'oxygène et du carbone sont meilleures que $10^{-9}$ et $10^{-8}$ g respectivement.

De nombreux travaux ont déjà montré les possibilités qu'offrent les particules chargées en analyse par activation [(1), (2), (3)]. La sensibilité de dosage de certains éléments légers tels que B, C, O, et N peut atteindre $10^{-9}$. De pareilles performances sont aujourd'hui nécessaires. Le degré de pureté obtenu pour certains métaux, éléments et composés semi-conducteurs est en effet tel que ces impuretés existent à des teneurs parfois très inférieures à $10^{-6}$ (4).

Nous avons déjà étudié les dosages de C, N et O par irradiation aux rayons $\gamma$ de freinage d'énergie maximale 28 MeV [(5), (6)]. Actuellement, par cette méthode, nous avons une sensibilité comprise entre $10^{-7}$ et $10^{-6}$. Mais pour l'oxygène, la période obtenue est courte, 2 mn environ. Toute séparation chimique est exclue. Le champ d'application pour les dosages d'oxygène se trouve ainsi restreint.

L'usage des particules chargées élimine cet handicap. Les périodes résultant de l'activation des impuretés mentionnées sont telles que des séparations chimiques sont possibles. Néanmoins, ce type d'irradiation est entaché d'une difficulté d'interprétation essentielle.

La particule, en pénétrant dans la matière subit un freinage. D'autre part, la section efficace de la réaction nucléaire est fonction de l'énergie du projectile incident. Chaque tranche élémentaire de l'échantillon à analyser subit donc une activation différente.

On peut, si la courbe de section efficace est connue, calculer la teneur de l'impureté, à partir de cette courbe et de la loi de freinage des particules à l'intérieur de la matrice.

Nous avons orienté nos travaux vers la mise au point d'une méthode d'application plus générale. Pour cela, nous avons déterminé expérimentalement les courbes d'activation effective à l'intérieur d'un échantillon.

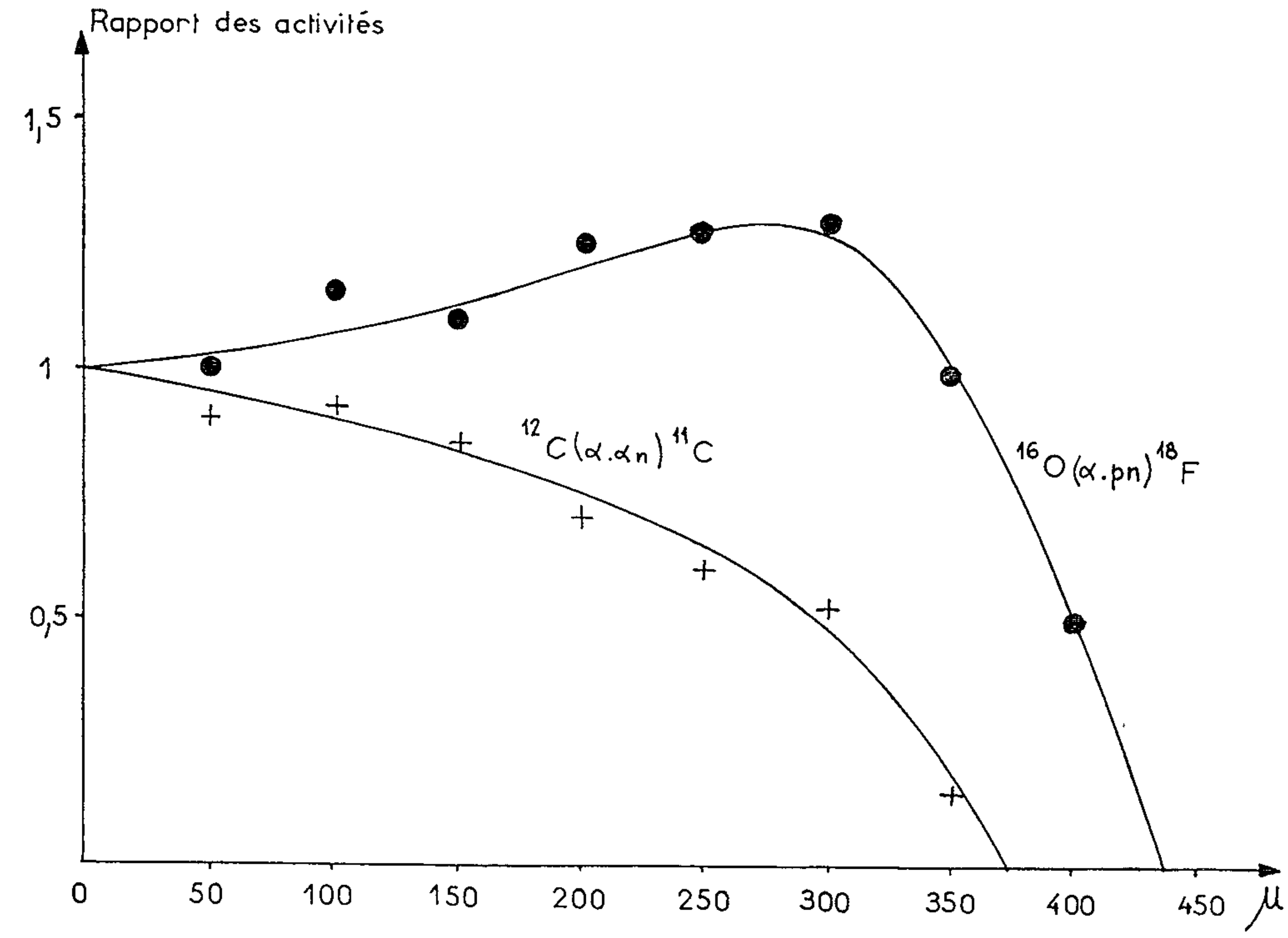
Des moniteurs de « mylar » aluminisé sont placés de part et d'autre d'un écran du matériau étudié. Après irradiation et comptage, nous avons le rapport des activités spécifiques avant et après l'écran. Pour éliminer l'erreur introduite par les noyaux de recul, deux feuilles de 13 $\mu$ chacune sont superposées (6). En représentant graphiquement ces rapports d'activité en fonction des épaisseurs d'écran, on obtient la courbe d'activation (*figure*).

En intégrant son aire, on définit l'épaisseur équivalente. Cette épaisseur fictive, est celle, dans laquelle l'activation serait constante d'une extrémité à l'autre. La surface irradiée est connue, grâce à un diaphragme d'aluminium. La masse d'échantillon servant au calcul de la teneur est donc définie.

Nous avons déterminé les épaisseurs équivalentes relatives au dosage du carbone et de l'oxygène sur trois métaux :

| | $E_{\text{carbone}}$ | $E_{\text{oxygène}}$ |
|---|---|---|
| Be | 340 μ | 680 μ |
| Al | 270 | 500 |
| Fe-Al 40 | 130 | 280 |

Le poids de métal à prendre en considération pour calculer la teneur de l'impureté détectée s'en déduit aisément.




Courbes d'activations relatives à l'aluminium.

En irradiant plusieurs dizaines de minutes dans un flux de particules α d'intensité 10 à 15 μA, l'activité spécifique induite pour l'oxygène et le carbone est telle, que ces éléments peuvent être dosés à des teneurs de $10^{-9}$ et $10^{-8}$ respectivement. Ces nombres tiennent compte d'une durée de séparation chimique d'environ 1 période. D'autre part ils supposent que les comptages sont faits avec un sélecteur fonctionnant en coïncidences et équipé de cristaux NaI (Tl) de 80 × 100 mm.

Rappelons que ces analyses utilisent les réactions nucléaires suivantes ([2]) :

$$^{16}O(\alpha, 2n)\,^{18}Ne \xrightarrow{\beta^+} {}^{18}F,$$
$$^{16}O(\alpha, d)\,^{18}F,$$
$$^{16}O(\alpha, pn)\,^{18}F$$

pour l'oxygène, le $^{18}F$ de période 112 mn étant émetteur $\beta^+$,

$$^{12}C(\alpha, \alpha n)\,^{11}C$$

pour le carbone, le $^{11}C$ également émetteur $\beta^+$ a une période de 20 mn.

Or, deux autres éléments conduisent par irradiation aux particules $\alpha$ à ces mêmes isotopes :

$$^{19}F(\alpha, \alpha n)\,^{18}F \quad \text{et} \quad ^{9}Be(\alpha, 2n)\,^{11}C.$$

Ce sont d'ailleurs les principales interférences de la méthode utilisée. L'étude de leurs courbes d'activation est en cours. Néanmoins nous avons déjà déterminé qu'intrinsèquement, le fluor s'active environ deux fois moins que l'oxygène, le béryllium 2,5 fois moins que le carbone. L'incidence éventuelle de ces réactions parasites est loin d'être négligeable.

*En conclusion*, nous pensons que la notion d'épaisseur équivalente que nous avons introduite dans notre méthode est utile. D'une part elle ramène le calcul des teneurs à partir des taux de comptage à des opérations simples. D'autre part, elle est d'une application générale. Il est en effet toujours possible, pour les matériaux dont on ne peut réaliser des écrans minces, de déterminer les épaisseurs équivalentes par interpolation. Enfin, nous avons appliqué ces considérations au dosage de l'oxygène dans un silicium de très haute pureté de résistivité 160 $\Omega.cm^{-1}$. Nous avons trouvé une teneur de $9.10^{-6}$. Nous estimons que cette valeur est exacte à $\pm$ 20 % près.

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) Ph. Albert, *Proceedings. Modern Trends in Activation Analysis*, College Station, Texas, December 15-16, 1961, p. 78-85.

([2]) K. Saito, T. Nozahi, S. Tanaka, M. Furukawa et H. Cheng, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 14, 1963, p. 357-363.

([3]) R. A. Gill, *A. E. R. E.*, C/R 2758, 1958.

([4]) Les teneurs sont données en valeurs relatives massiques.

([5]) Ph. Albert, Ch. Engelmann, S. May et J. Petit, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 119.

([6]) Ch. Engelmann, *Thèse*, C. N. A. M.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $Al_2O_3$-$Ti_2O_3$. Note (*)

de MM. **Louis Belon** et **Hubert Forestier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système $Al_2O_3$-$Ti_2O_3$ met en évidence la formation d'un eutectique ayant la composition 45 $Ti_2O_3$-55 $Al_2O_3$, et une solubilité limite de $Ti_2O_3$ dans $Al_2O_3$ égale à 12,5 mole %.

Nous avons préparé $Al_2O_3$ par calcination d'alun ammoniacal à 1250°C pendant plusieurs heures et $Ti_2O_3$ par réduction de $TiO_2$ par le titane pulvérulent sous vide à 1850°C. Les fusions ont été effectuées dans des creusets de molybdène entre 1700 et 2050°C. Le four utilisé était un four à résistor de tungstène Forestier-Mangin (1). Les échantillons ont été trempés après fusion. Nous avons préparé ainsi une série d'échantillons renfermant les proportions suivantes de $Ti_2O_3$ (% moléculaire) :

0,90 2,10 3,05 3,90 5,55 7,55 10,1 12,9
22,8 30,6 40,95 44,6 52,3 67,9 79,1

Ces pourcentages ont été déterminés après fusion par deux méthodes différentes : d'une part, par oxydation totale de $Ti_2O_3$ en $TiO_2$ et mesure du gain de poids ainsi obtenu; d'autre part, par analyse gravimétrique selon le procédé proposé par Charlot (2).

Pour mesurer la température de fusion commençante, nous avons utilisé le procédé suivant : une partie de l'échantillon fondu et trempé est placé dans un petit creuset en molybdène et chauffé lentement sous vide. L'observation au pyromètre optique permet de suivre très facilement son comportement lors du chauffage et de connaître sa température à chaque instant. Dès le début de la fusion l'échantillon s'effondre et il se forme une goutte de liquide, et la température correspondante est lue sur le cadran du pyromètre.

Des essais répétés effectués pour chaque mélange ont montré que ces mesures sont reproductibles à ± 30° près.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

| $Ti_2O_3$ (%). | $\theta_F$ (°C). | $Ti_2O_3$ (%). | $\theta_F$ (°C). |
|---|---|---|---|
| 0,90 | 2 020 | 22,8 | 1 700 |
| 2,10 | 2 000 | 30,6 | 1 720 |
| 3,05 | 1 970 | 40,9 | 1 690 |
| 3,90 | 1 955 | 44,6 | 1 705 |
| 5,55 | 1 930 | 52,3 | 1 670 |
| 7,55 | 1 850 | 67,9 | 1 690 |
| 10,1 | 1 800 | 79,1 | 1 750 |
| 12,9 | 1 730 | | |

L'examen micrographique des échantillons montre l'existence d'une seule phase pour les pourcentages de $Ti_2O_3$ inférieurs à 12,9 et supérieurs à 79,1. Pour les pourcentages intermédiaires on observe la présence de

grains très durs séparés par une substance interstitielle moins dure. Cette substance apparaît seule pour la teneur de 44,6 % en $Ti_2O_3$. Cette composition doit être celle de l'eutectique car on n'observe plus alors que la phase de faible dureté. Une micrographie à fort grossissement et un cliché de rayons X montrent qu'en fait cette phase renferme deux constituants.

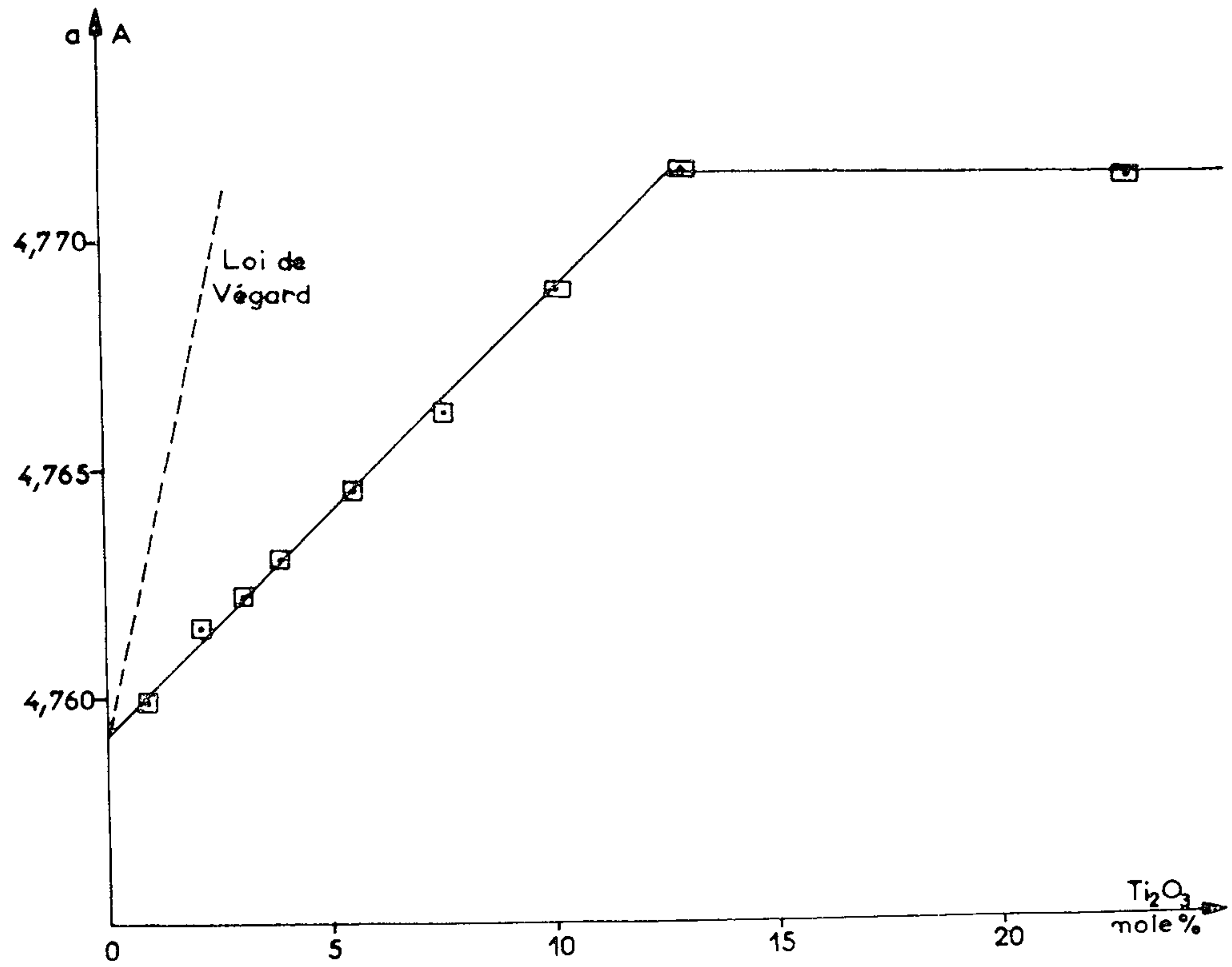



Fig. 1. — Variation du paramètre de la solution solide $Al_2O_3$-$Ti_2O_3$ en fonction du pour-cent de $Ti_2O_3$.

Afin de déterminer avec précision la limite de solubilité de $Ti_2O_3$ dans l'alumine, nous avons mesuré les variations des paramètres de l'alumine à partir de diagrammes de poudre effectués avec une chambre Debye-Scherrer de 114,6 mm de diamètre à l'aide du rayonnement $K_\alpha$ du cuivre. Le résultat obtenu en utilisant la méthode de Lipson et Wilson ([3]) permet d'atteindre une précision de $\pm 2.10^{-4}$ Å.

La courbe de la figure 1 illustre cette variation et donne la limite de solubilité pour 12,5 % de $Ti_2O_3$. L'examen de cette figure montre que la loi de Végard n'est pas vérifiée, l'augmentation de paramètre constatée étant presque cinq fois moins importante que ne le laisse prévoir cette loi. Récemment W. D. Mc Kee et E. Aleshin ([4]), à partir de mélanges $Al_2O_3$-$TiO_2$ chauffés dans l'hydrogène, donnaient une solubilité limite de 2,5 % de $Ti_2O_3$ dans l'alumine à 1700°C en supposant cette loi valable. Les variations de paramètres qu'ont mesurées ces auteurs

concordent bien avec nos résultats, mais il semble que les conclusions qu'ils en tirent soient erronées, la solubilité limite, d'après les analyses que nous avons faites, étant de 12,5 %.

Si l'on utilise, d'une part les variations de paramètres mesurées par ces auteurs, d'autre part la courbe que nous avons obtenue, on peut fixer les solubilités limites de $Ti_2O_3$ dans l'alumine à 9 % à 1600°C et 5 % à 1400°C.

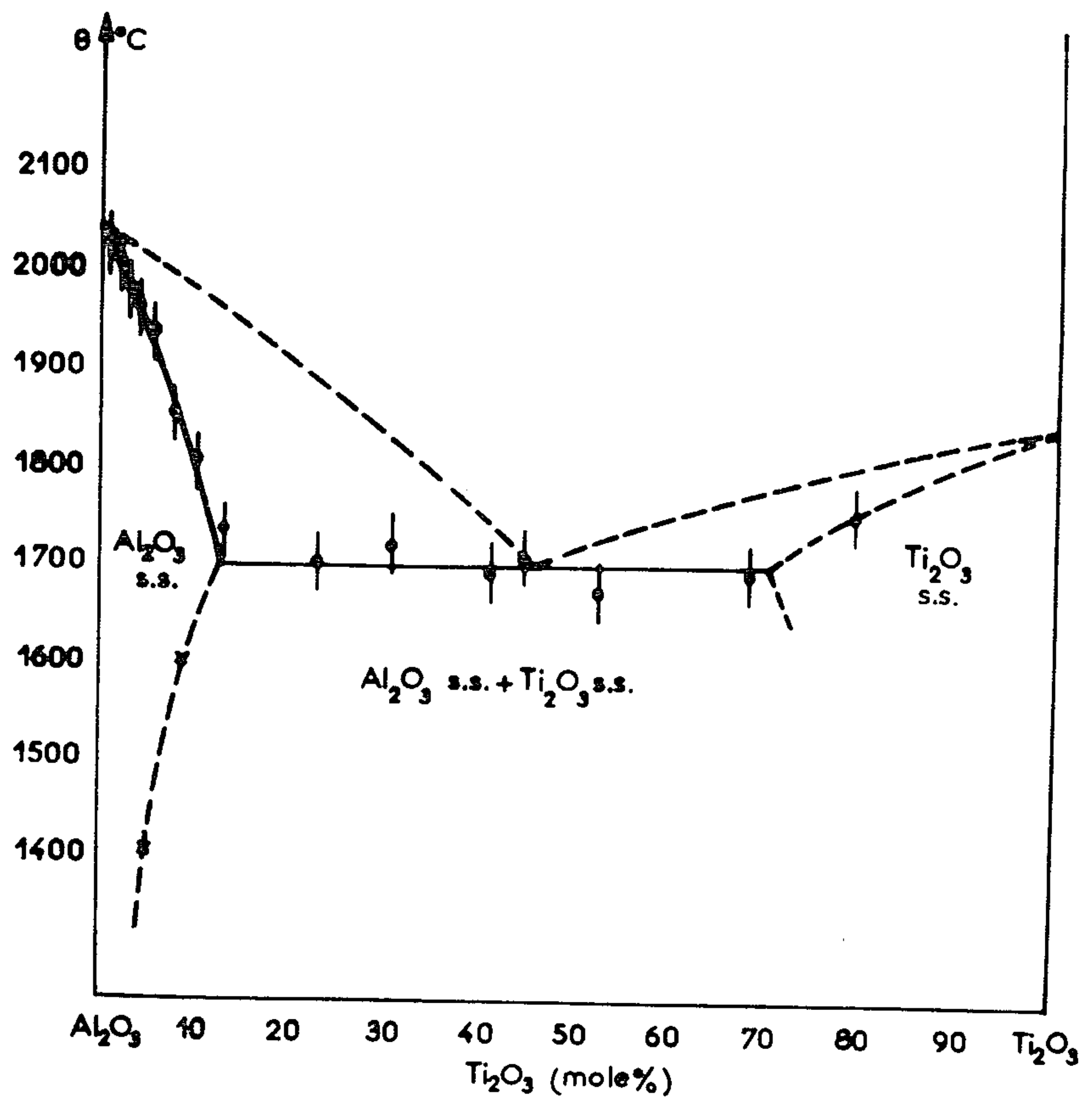



Fig. 2. — Diagramme d'équilibre $Al_2O_3$-$Ti_2O_3$.

Des résultats précédents on peut tirer les conclusions suivantes :

— la solubilité limite de $Ti_2O_3$ dans l'alumine à 1700°C est 12,5 moles % ;

— il ne se forme pas de composé défini entre ces deux oxydes, mais un eutectique ayant la composition suivante : 45 $Ti_2O_3$-55 $Al_2O_3$, et fondant à 1695° ± 30°C.

L'ensemble de ces données permet de tracer le diagramme $Al_2O_3$-$Ti_2O_3$ représenté par la figure 2, diagramme particulièrement intéressant pour un certain nombre de problèmes concernant les réfractaires et les abrasifs.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) H. Forestier et A. Mangin, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1200.
(2) G. Charlot, *Analyse Quantitative Minérale*, Masson, éd., 1961, p. 939.
(3) H. Pilson et A. J. C. Wilson, *J. Sc. Instr.*, 18, 1941, p. 144.
(4) W. D. Mc Kee et E. Aleshin, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 1963, p. 54.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Laboratoire de chimie générale.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réduction de quelques nitroléfines conjuguées.* Note (*) de M. **Joseph Wiemann** et M^lle **Odile Convert**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction de ces nitroléfines par différents métaux donne à côté de l'oxime saturée correspondante, d'autres composés : cétol, amide, ou oxime alcool dont la formation peut s'expliquer par le mécanisme ci-dessous.

Dans le cadre des réductions faites au laboratoire, il nous a semblé intéressant d'étudier celles des nitroléfines conjuguées, de formule générale

$$\begin{matrix} R & & R'' \\ & C{=}C & \\ R' & & NO_2 \end{matrix}$$

Trois cas ont été étudiés :

1° Nitro-2 butène-1 : $R = R' = H$; $R'' = CH_3{-}CH_2{-}$ ($É_{11}$ 39-40°) (1).

2° ω-nitrostyrène : $R = C_6H_5$; $R' = R'' = H$ (F 55-56°,5) (2).

3° Méthyl-4 nitro-2 pentène-2 : $R = H$; $R' = -CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$; $R'' = CH_3$ ($É_{12}$ 71) (3).

Ces différents composés ont été obtenus par déshydratation des nitro-alcools correspondants, synthétisés par condensation alcaline de nitro-paraffines et d'aldéhydes, selon la méthode de Buckley et Scaife (3).

Des réductions de ce type, déjà étudiées par Bouveault et Wahl (4), avaient conduit uniquement à l'oxime saturée correspondante :

$$\begin{matrix} R & & R'' \\ & C{=}C & \\ R' & & NO_2 \end{matrix} \xrightarrow[\text{H}]{\text{Zn}} \begin{matrix} R & & R'' \\ & CH{-}C & \\ R' & & N{-}OH \end{matrix} + H_2O$$

Dans les expériences que nous avons entreprises, quel que soit l'agent réducteur : zinc et acide acétique ou magnésium et acide acétique, nous isolons en plus de cette oxime, d'autres composés de nature variable suivant les substituants R, R′ et R″.

1° Le nitro-2 butène-1 donne, en plus de l'oxime de la méthyl-éthyl-cétone, une quantité variable de butanol-1 one-2 : $CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2OH$ $É_{14}$ 51-52° (5); $n_D^{20}$ 1,430; dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 150-153°.

2° A côté de la phénylacétaldoxime, l'ω-nitrostyrène donne l'amide de l'acide phénylacétique : F 162-164°, provenant probablement d'une transposition de Beckmann de l'oxime au sein du milieu réactionnel.

3° La réduction du méthyl-4 nitro-2 pentène-2 fournit en plus de l'oxime de la méthyl-isobutyl-cétone, l'oxime alcool :

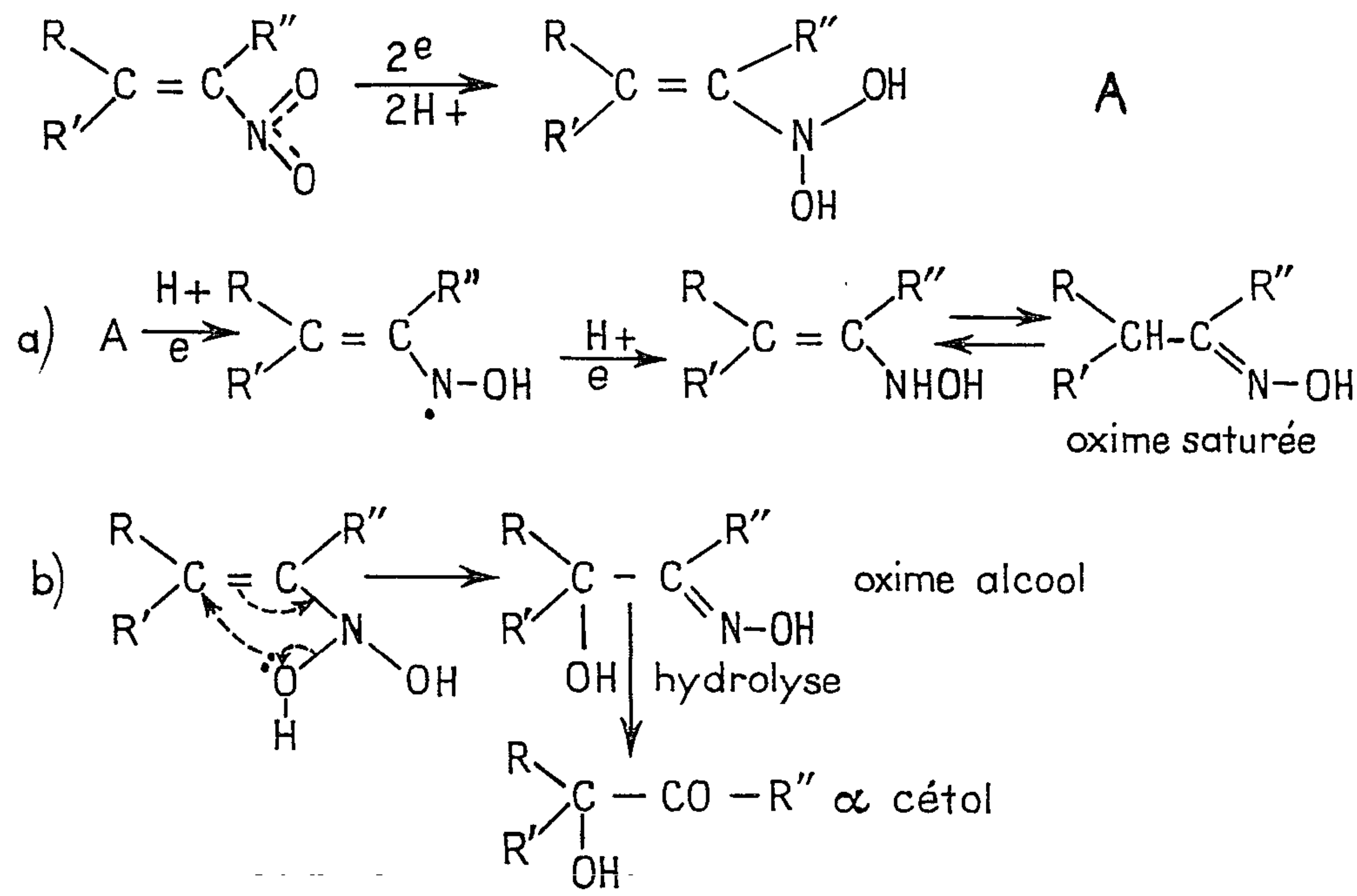
$$\begin{matrix} CH_3 & & & CH_3 \\ & CH{-}CHOH{-}C & & \\ CH_3 & & & N{-}OH \end{matrix}$$

F 131-132°; $C_6H_{13}NO_2$, calculé %, C 54,94; H 9,99; N 10,68; trouvé %, C 54,81; H 10,10; N 10,54, donnant par hydrolyse le cétol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-CHOH-CO-CH_3$$

$É_{35}$ 80-82° et une dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 144,5-145° (6).

Ces résultats peuvent s'interpréter par le mécanisme suivant :




Pour expliquer les résultats obtenus, on peut admettre que, dans le cas du méthyl-4 nitro-2 pentène-2, le groupe isopropyle protège l'oxime alcool de l'hydrolyse et que la présence du noyau phényle dans le ω-nitrostyrène favorise la transposition de Beckmann de l'oxime obtenue.

L'étude de réductions d'autres nitroléfines est poursuivie, afin de vérifier et de préciser ce mécanisme.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) A. T. Blomquist et T. H. Shelley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 149.
(2) Worrall, *Organic syntheses*, I, p. 413.
(3) G. D. Buckley et C. W. Scaife, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1484.
(4) L. Bouveault et A. Wahl, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 1145.
(5) E. Urion, *Ann. Chim.*, 1, 1934, p. 37.
(6) T. A. Favorskaya, Ting Yu Hsu et L. N. Li, *Zhur. Obshchei Khim*, 30, 1960, p. 726.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
*Faculté des Sciences,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du mécanisme d'action des réactifs de Grignard. Réduction des α-aminonitriles deutérés.* Note (*) de MM. **Gérard Chauvière**, **Walter Vetter** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction des α-aminonitriles par les réactifs de Grignard est accompagnée de la formation d'un hydrocarbure éthylénique issu du réactif organomagnésien. Lorsque la réduction est effectuée avec un α-aminonitrile deutéré, la distribution du deutérium dans les amines formées permet d'écarter avec certitude l'échange fonctionnel, l'autre voie possible de la réduction.

L'échange fonctionnel est une réaction courante entre un halogénure d'alcoyle et la plupart des organométalliques ([1]), cependant il n'a que rarement lieu avec les organomagnésiens ([2]).

$$R{-}M + R'{-}X \rightarrow R{-}X + R'{-}M. \quad (1)$$

Pour ces derniers réactifs, cette réaction (1) est comparable à celle étudiée par Kharasch [([2]), ([3])] :

$$(2)\quad \begin{cases} 2R{-}Mg{-}X + R'{-}X' \rightarrow R'{-}Mg{-}X + R{-}R + MgXX'; \\ a:\ R = C_6H_5CH_2{-},\quad R' = (C_6H_5)_3C{-},\quad X = Br,\quad X' = CN. \end{cases}$$

La réaction (2) est générale en présence de sels cobalteux. Elle peut aussi se manifester en absence de sels de cobalt, par exemple lors de l'action du bromure de benzylmagnésium sur le triphénylacétonitrile [réaction (2 *a*)]. Selon Kharasch, le mécanisme de la réaction (2) est radicalaire, quant à la réaction (2 *a*) elle pourrait s'expliquer aussi par la formation facile du radical particulièrement stable $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$.

Compte tenu de ces faits, il était justifié de se demander ([4a]) si la réduction des α-aminonitriles précédemment constatée ([4]) n'avait pas lieu par un mécanisme semblable, impliquant la formation d'un composé organométallique (II)

$$(3)\quad \underset{(I)}{C_6H_5{-}\underset{CN}{CH}{-}N(C_2H_5)_2} \xrightarrow{C_6H_{11}MgCl} \underset{(II)}{C_6H_5{-}\underset{MgCl}{CH}{-}N(C_2H_5)_2} \underset{H_2O}{\xrightarrow{(D_2O)}} \underset{(III)}{C_6H_5{-}\underset{H(D)}{CH}{-}N(C_2H_5)_2}$$

Cette hypothèse est légitime, car de nombreux résultats ([4]) indiquent que la réaction compétitive de substitution (4 *a*) implique la formation d'un ion immonium (IV). Or, on sait que les facteurs structuraux qui favorisent la formation des ions carbonium favorisent aussi celle des radicaux libres; de ce fait, la formation de l'organométallique (II) par

une voie radicalaire pourrait être également favorisée,

$$(4)\quad \underset{\text{(I)}}{C_6H_5\underset{\mathrm{CN}}{CH}-N(C_2H_5)_2} \rightarrow \underset{\text{(IV)}}{\left[C_6H_5CH{=}\overset{+}{N}(C_2H_5)_2\right]} + C_6H_{11}MgCl \xrightarrow{a} \underset{\text{(V)}}{C_6H_5\underset{C_6H_{11}}{CH}-N(C_2H_5)_2}$$

$$\xrightarrow{b}\quad \underset{\text{(III)}}{C_6H_5CH_2-N(C_2H_5)_2} + \underset{\text{Cyclohexène}}{C_6H_{10}} + MgCl(CN)$$

Pour décider si la réduction a lieu par la réaction (3) ou par la réaction (4 *b*), impliquant l'intermédiaire (IV) commun à la substitution et à la réduction nous avons : 1° décomposé par l'eau lourde le mélange réactionnel; l'absence de benzylamine deutérée ($III_D$) dans les produits de la réaction montre que l'organométallique (II) n'existait pas au moment de la décomposition, mais ne permet pas d'exclure sa formation et sa transformation en benzylamine *avant* l'addition de $D_2O$. En effet, si la proportion de l'intermédiaire (II) était faible par rapport à celle de l'aminonitrile présent, cette transformation pourrait se faire selon la réaction (5) :

$$(5)\quad \underset{\text{(II)}}{C_6H_5\underset{\mathrm{MgCl}}{CH}-N(C_2H_5)_2} + \underset{\text{(I)}}{C_6H_5\underset{\mathrm{H(D)}}{C}(CN)N(C_2H_5)_2}$$

$$\rightarrow \underset{\text{(III)}}{C_6H_5\underset{\mathrm{H(D)}}{CH}-N(C_2H_5)_2} + C_6H_5\underset{N(C_2H_5)_2}{C}{=}C{=}N-MgCl$$

2° Nous avons identifié le cyclohexène parmi les produits de la réaction. Sa présence nous indique que l'hydrogène réduisant l'aminonitrile provient, du moins en partie, du groupement cyclohexyle du réactif de Grignard. Cependant la détermination du cyclohexène n'étant pas quantitative, nous n'avons pu écarter l'éventualité de la réaction (5) conduisant à la formation d'une partie, tout du moins, de la diéthylbenzylamine (III).

Pour savoir avec certitude si une faible proportion du composé (II) se forme intermédiairement ([5]), nous avons fait agir le chlorure de cyclohexylmagnésium sur un mélange à parties presque égales d'aminonitrile deutéré sur le $C_\alpha$ ($I_D$) et non deutéré ($I_H$) afin de connaître la distribution du deutérium dans les produits de réduction (III) et de substitution (V). La réaction (5) impliquerait :

1° Un nombre plus important de molécules deutérés dans le produit de substitution (V) que dans l'aminonitrile de départ (I). En effet, selon la réaction (5), l'aminonitrile non deutéré ($I_H$) céderait plus facilement son hydrogène à l'organomagnésien (II) que l'aminonitrile deutéré ($I_D$) son deutérium, et cette différence de réactivité serait d'autant plus marquée que plus grand serait l'effet isotopique.

2° La formation de benzylamine $\alpha,\alpha$-dideutérée. Cette dernière résulterait de la réaction (5) de l'organomagnésien (II) $\alpha$-deutéré décomposé

par une molécule d'aminonitrile monodeutéré. La proportion de cette benzylamine dideutérée serait d'autant plus importante que l'effet isotopique serait plus faible ([6]).

Au contraire, le déroulement de la réaction suivant le seul schéma (4) impliquerait : 1° la formation d'un nombre identique de molécules monodeutérées parmi les produits de réduction (III) et de substitution (V); 2° l'absence de produit de réduction (III) dideutéré.

Ce sont ces deux derniers points que nos résultats ont démontré et permettent donc d'écarter sans ambiguïté la formation intermédiaire de l'organométallique (II).

*Partie expérimentale.* — On fait agir à 0° sous atmosphère d'azote $1,6.10^{-3}$ mole d'aminonitrile [dont 40,3 % ($I_0$) et 59,7 % ($I_d$)] ([7]), sur $2,55.10^{-3}$ mole de $C_6H_{11}MgCl$. Le mélange réactionnel est abandonné la nuit et le lendemain on isole les fractions aminées. Les composés (III) et (V) sont séparés par chromatographie en phase gazeuse ([4]). La proportion des molécules deutérées est déterminée par spectrographie de masse : le système d'entrée des gaz est chauffé à 160° et la source ionique à 60°. Les pics sont mesurés à 10 eV et à 70 eV. On utilise les pics suivants : pour le composé (V), le fragment $C_6H_5CH{=}\overset{+}{N}(C_2H_5)_2$, $m/e = 162$ et 163 ($D_0$ % : 59,7; $D_1$ % : 40,3) pour le composé (III) [$C_6H_5CH_2{-}\overset{+}{N}C_2H_5]{=}CH_2$), $m/e = 148$, 149et 150 ($D_0$ % : 59,8; $D_1$ % : 40,2; $D_2$ % : 0) (Par $D_0$ %, nous entendons l'absence de deutérium.)

Le cyclohexène a été isolé lors d'une expérience effectuée à partir de 0,5 mole de $C_6H_{11}MgCl$ et de 0,25 mole (I). Par distillation de la solution éthérée des parties neutres, la fraction É 76-83° est séparée; le spectre infrarouge du distillat contient toutes les bandes d'un mélange synthétique : cyclohexane, 85 %; cyclohéxène, 15 %. L'hydrolyse de 0,5 mole de ce même magnésien ne conduit qu'au cyclohexane.

(*) Séance du 20 avril 1964.

([1]) D. E. APPLEQUIST et D. O'BRIEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 743.

([2]) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard reactions of non metallic Substances*, Constable et Coll. 1954; *a.* p. 1060; *b.* p. 1063; *c.* p. 779; *d.* J. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1868.

([3]) V. D. Parker et C. R. Noeller (*Tetr. Lett.*, 5, 1963, p. 1737) ont montré que l'échange fonctionnel (1) accompagne la réaction de Kharasch.

([4]) G. CHAUVIÈRE, B. TCHOUBAR et Z. WELVART, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1428; *a.* question posée par M. Simalty, renvoi p. 1431.

([5]) Question importante pour une étude en cours.

([6]) Dans les réactions (4 *a*) et (4 *b*), il peut également intervenir un effet isotopique secondaire, sa grandeur est cependant inférieure à la précision de nos dosages.

([7]) C. FABRE, A. GAUDEMER, W. VETTER et Z. WELVART, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5144.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur quelques types de transformations de sulfures métalliques obtenues par voie hydrothermale.* Note (*) de M^me **Colette Maurel**, présentée par M. Jean Wyart.

Parmi les réactions observées entre un sulfure métallique et une solution aqueuse d'un sel métallique, à 100 ou 200°C, on distingue trois types essentiels : échange des cations métalliques; enrichissement en métal du sulfure par une réaction d'oxydo-réduction, avec formation d'acide; réaction en sens inverse de la précédente, l'action de l'acide sulfurique sur un sulfure conduisant à un sulfure moins riche en métal.

Depuis longtemps déjà, on a remarqué que les minéraux sulfurés pouvaient réagir, à des températures relativement basses, avec des solutions de sels métalliques, pour former d'autres sulfures. Citons, par exemple, au début de ce siècle, les travaux de Zies, Allen et Merwin ([1]) consacrés à l'action d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre sur différents minéraux. En 1930, Ray ([2]), par des réactions semblables, a étudié plus spécialement les conditions de formation hydrothermale de la bornite. Un peu plus tard, Schouten ([3]) a publié les résultats d'un nombre considérable d'expériences réalisées en faisant agir, sur de nombreux minéraux, des solutions de cuivre, de fer, d'argent et de plomb. Plus récemment, on peut signaler les travaux de Weil, Hocart et Monnier ([4]) dont les recherches étaient orientées sur la synthèse des sulfures en milieu organique et qui opéraient non plus dans l'eau, mais dans le glycérol. Quant aux transformations réalisées par Prouvost ([5]), elles sont difficilement comparables aux précédentes car il fait intervenir les phénomènes d'électrolyse.

Pourtant, le bilan chimique des réactions observées a été peu étudié. Dans cette optique, les travaux de Zies, Allen et Merwin ([1]) sont particulièrement intéressants. En effet, ces auteurs ont fait des analyses chimiques des produits et des solutions qu'ils ont obtenus, ce qui leur a permis d'équilibrer les réactions rendant compte des transformations observées. Mais leurs expériences étaient limitées à l'action d'une solution de sulfate de cuivre. Aussi avons-nous repris l'étude des réactions entre sulfures métalliques et solutions aqueuses de sels métalliques, en élargissant le domaine déjà exploré, de façon à pouvoir dégager des idées générales sur leur mécanisme.

Toutes nos expériences ont été faites dans des tubes de verre pyrex scellés, à des températures de 100 à 200°C. Les sulfures utilisés étaient toujours réduits en poudre de granulométrie inférieure à 50 μ. Les solutions étaient des solutions d'acétate, de chlorure ou de sulfate suivant les métaux, et leur concentration variait selon les réactions étudiées. Notre étude a porté sur les sulfures des métaux les plus courants : manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb. Les produits obtenus ont été identifiés par diffraction des rayons X, ils étaient généralement bien cristallisés.

Dans l'ensemble des transformations observées, trois types de réactions jouent un rôle essentiel :

*Type I.* — Entre un sulfure métallique et une solution de sel d'un autre métal, il peut se produire une réaction d'échange proprement dit : le métal du sulfure passe dans la solution, et il est remplacé par le métal initialement contenu dans la solution.

Par exemple, la blende, chauffée à 200°C pendant une semaine, dans une solution de chlorure de nickel, se transforme en sulfure de nickel NiS, et l'on retrouve le zinc du sulfure initial dans la solution

$$ZnS + Ni^{++} \rightarrow NiS + Zn^{++}.$$

De même, la blende, dans une solution d'acétate de plomb, est remplacée par de la galène, PbS, et, dans une solution d'acétate de cadmium, par de la greenockite, CdS.

Dans le cas où l'on part d'un sulfure non stœchiométrique, la réaction d'échange prend un caractère particulier. Par exemple, la pyrrhotine, de composition chimique $Fe_{0,93}S$, dans une solution aqueuse de chlorure de nickel, donne un sulfure de composition chimique globale $Ni_{0,93}S$. Mais le diffractogramme correspondant montre qu'il s'agit en réalité d'un mélange des deux sulfures de nickel $Ni_3S_4$ et NiS.

*Type II.* — Si l'on met un sulfure d'un métal donné dans une solution d'un sel du même métal, il se forme, par une réaction d'oxydoréduction, un sulfure plus riche en métal que le sulfure initial, et la solution devient acide.

Par exemple, la covelline, dans une solution de sulfate de cuivre, donne de la digénite $Cu_9S_5$ et il se forme de l'acide sulfurique :

$$6CuS + 3Cu^{++} + 4H_2O \rightarrow Cu_9S_5 + SO_4^{--} + 8H^+.$$

En présence d'un excès d'ions cuivre, la digénite se transforme à son tour en chalcosine $Cu_2S$ par une réaction du même type.

Nous retrouvons ici la transformation de la covelline en chalcosine déjà étudiée par Zies, Allen et Merwin [1].

Pour mieux comprendre le mécanisme de ce type de transformation, il est commode de mettre en évidence les deux couples de la réaction d'oxydoréduction et d'écrire simplement :

$$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu,$$
$$S + 4H_2O - 6e \rightarrow SO_4^{--} + 8H^+.$$

La première relation correspond au passage du cuivre de la solution dans le sulfure. La seconde traduit la formation d'acide sulfurique dans la solution, à partir du soufre extrait du sulfure. Le rapport, nombre d'atomes de métal/nombre d'atomes de soufre, du sulfure initial est augmenté par le jeu simultané de ces deux réactions. Pour que l'équilibre électrique soit réalisé, il est nécessaire que, pour trois atomes de

cuivre entrant dans le sulfure, il y ait un atome de soufre du sulfure qui passe dans la solution.

Plus généralement, on peut écrire qu'un sulfure $M_aS_b$, dans une solution d'un sel du métal M, peut s'enrichir en métal par le jeu simultané des couples oxydoréducteurs :

$$M^{++} + 2e \rightarrow M,$$
$$S + 4H_2O - 6e \rightarrow SO_4^{--} + 8H^+.$$

La réaction correspondant à la transformation d'un sulfure $M_aS_b$ en un sulfure $M_\alpha S_\beta$, tel que $\alpha/\beta$ soit plus grand que $a/b$, peut alors s'écrire :

$$x\,M_aS_b + 3M^{++} + 4H_2O \rightarrow y\,M_\alpha S_\beta + SO_4^{--} + 8H^+.$$

Connaissant le sulfure initial et le sulfure final, il est facile de calculer les valeurs de $x$ et $y$ qui permettent d'équilibrer la réaction.

Un cas limite des réactions précédentes est celui où le soufre lui-même réagit avec des solutions de sels métalliques. Par exemple, avec une solution de fer :

$$7S + 3Fe^{++} + 4H_2O \rightarrow 3FeS_2 + SO_4^{--} + 8H^+.$$

Nous obtenons ainsi facilement, en présence d'un excès de soufre, le sulfure le plus riche en soufre pour un couple métal-soufre donné. Nous avons observé par exemple la formation des sulfures $FeS_2$, déjà cité, $CoS_2$, $NiS_2$, $MnS_2$, CuS, ZnS et PbS.

*Type III.* — Il correspond à une réaction analogue à celle du type précédent, mais procédant en sens inverse : en présence d'acide sulfurique, un sulfure riche en métal se transforme en un sulfure moins riche en métal, par le jeu simultané des deux couples d'oxydoréduction :

$$M - 2e \rightarrow M^{++},$$
$$SO_4^{--} + 8H^+ + 6e \rightarrow S + 4H_2O.$$

Le rapport, nombre d'atomes de métal/nombre d'atomes de soufre, du sulfure initial diminue pour deux raisons : d'une part, le métal du sulfure passe dans la solution, d'autre part, le soufre de l'acide sulfurique entre dans le sulfure. On équilibre les réactions de la même façon que dans le type précédent.

Nous avons observé ce type de réaction avec la millérite NiS :

$$15NiS + 8H^+ + SO_4^{--} \rightarrow 4Ni_3S_4 + 3Ni^{++} + 4H_2O.$$

Si la concentration en acide sulfurique est plus élevée, le sulfure $Ni_3S_4$ se transforme à son tour, par une réaction semblable, en $NiS_2$.

Le même type de réaction se produit avec les sulfures de cobalt ($Co_4S_3$ se transforme en $Co_3S_4$, puis en $CoS_2$) et avec les sulfures de fer (la pyrrhotine $Fe_{1-x}S$ se transforme en pyrite ou en marcasite $FeS_2$).

*En résumé*, les trois types de réactions que nous avons distingués permettent, soit de modifier la nature du métal associé au soufre, soit de faire varier le rapport, nombre d'atomes de métal/nombre d'atomes de soufre, du sulfure initial.

On conçoit facilement que ces types de réactions soient essentiels pour interpréter des transformations plus complexes. En effet, le produit final d'une transformation peut être le résultat d'une succession de réactions simples, les différents composés formés au cours de ces réactions réagissant les uns sur les autres jusqu'à ce que le système se trouve en équilibre.

Par exemple, la pyrite réagit avec une solution de sulfate de cuivre, à 200°C, pour donner de la chalcosine. On peut interpréter cette transformation comme la superposition de deux réactions de type différent : l'une, du type I, étant une réaction d'échange, et l'autre, du type II, correspondant à un accroissement du rapport, nombre d'atomes de métal/nombre d'atomes de soufre, du sulfure initial.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) E. G. Zies, E. T. Allen et H. E. Merwin, *Econ. Geol.*, 11, 1916, p. 408.
(2) J. C. Ray, *Econ. Geol.*, 25, 1930, p. 433.
(3) C. Schouten, *Econ. Geol.*, 29, 1934, p. 611.
(4) R. Weil, R. Hocart et J. C. Monnier, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 77, 1954, p. 1084.
(5) J. Prouvost, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 83, 1960, p. 265.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur l'insertion de chlorure de lithium entre les feuillets d'une vermiculite.* Note (*) de MM. **Ronan Le Dred** et **Raymond Wey**, présentée par M. Jean Wyart.

A 250°C, les vermiculites Li et Mg mises au contact de solutions très concentrées de LiCl, adsorbent ce sel sans modification de l'espace interfoliaire jusqu'à une quantité limite correspondant à des composés d'insertion bien définis; au-delà de cette limite l'insertion se produit avec épaississement macroscopique du minéral.

Nous étudions un mica vermiculitisé commercial se présentant sous forme de paillettes cristallines de diamètre compris entre 1 et 2 mm, ayant 55 % de ses feuillets fermés par des ions $K^+$, les autres contenant surtout des ions $Mg^{++}$ échangeables. Dans le but de le transformer complètement en vermiculite nous l'avons mis au contact de solutions concentrées de LiCl à haute température ($100 < t°C < 400$). Effectivement, nous sommes arrivés à déplacer 10 % de ces ions $K^+$, mais nous avons constaté surtout la fixation de quantités importantes de LiCl.

*Mode opératoire.* — Dans des tubes de cuivre de 70 ml, on met : 3 g de vermiculite, 30 ml d'eau distillée et une quantité donnée de sel. Les tubes de cuivre sont scellés et mis à l'autoclave où ils subissent un traitement de 3 jours à 250°C. Après traitement, la vermiculite est rincée plusieurs fois rapidement à l'eau, à l'acétone, puis séchée à l'étuve à 40°C. Le silicate est mis en solution par fusion alcaline et le chlorure est dosé par potentiométrie.

*Résultats expérimentaux.* — La figure 1 représente la fixation de LiCl par la vermiculite, initialement sous forme Li (courbe 1) ou sous forme Mg (courbe 2).

*Propriétés des produits obtenus.* — Jusqu'aux points C et C', les paillettes traitées sont identiques aux paillettes initiales, après C et C' les paillettes présentent un épaississement macroscopique suivant l'axe *c*, d'autant plus fort que la solution de contact était plus concentrée. A partir des points B et B', les paillettes traitées gonflent macroscopiquement au contact de l'eau, toujours suivant l'axe *c*, d'autant plus qu'elles contenaient plus de LiCl; en même temps, le sel fixé est libéré. La figure 2 représente en fonction du temps, la désorption de LiCl d'un complexe contenant 57,5 méquiv-g de LiCl par 100 g de vermiculite calcinée à 1000°C. Mode opératoire : à 5 g de ce complexe séché à 40°C on ajoute 100 ml d'eau et les change chaque jour, la quantité de LiCl solubilisée est dosée : elle est importante les quatre premiers jours et atteint 55 %, puis elle diminue. Au cours de cette désorption qui se fait sans modification du pH de l'eau, le gonflement du minéral va en s'accentuant.

*Examen des produits par diffraction des rayons* X. — Les complexes vermiculite Li, LiCl correspondant aux points ABC, A′B′C′ des courbes 1 et 2 de la figure 1, séchés à 40°C, présentent des raies (00*l*) très voisines de notre vermiculite Li, mais beaucoup plus intenses. En particulier, on ne détecte pas la présence de LiCl cristallisé. Les complexes situés au-delà des points C et C′ se comportent de la même manière, le phénomène d'épaississement n'est pas perceptible, il n'est peut-être pas périodique.

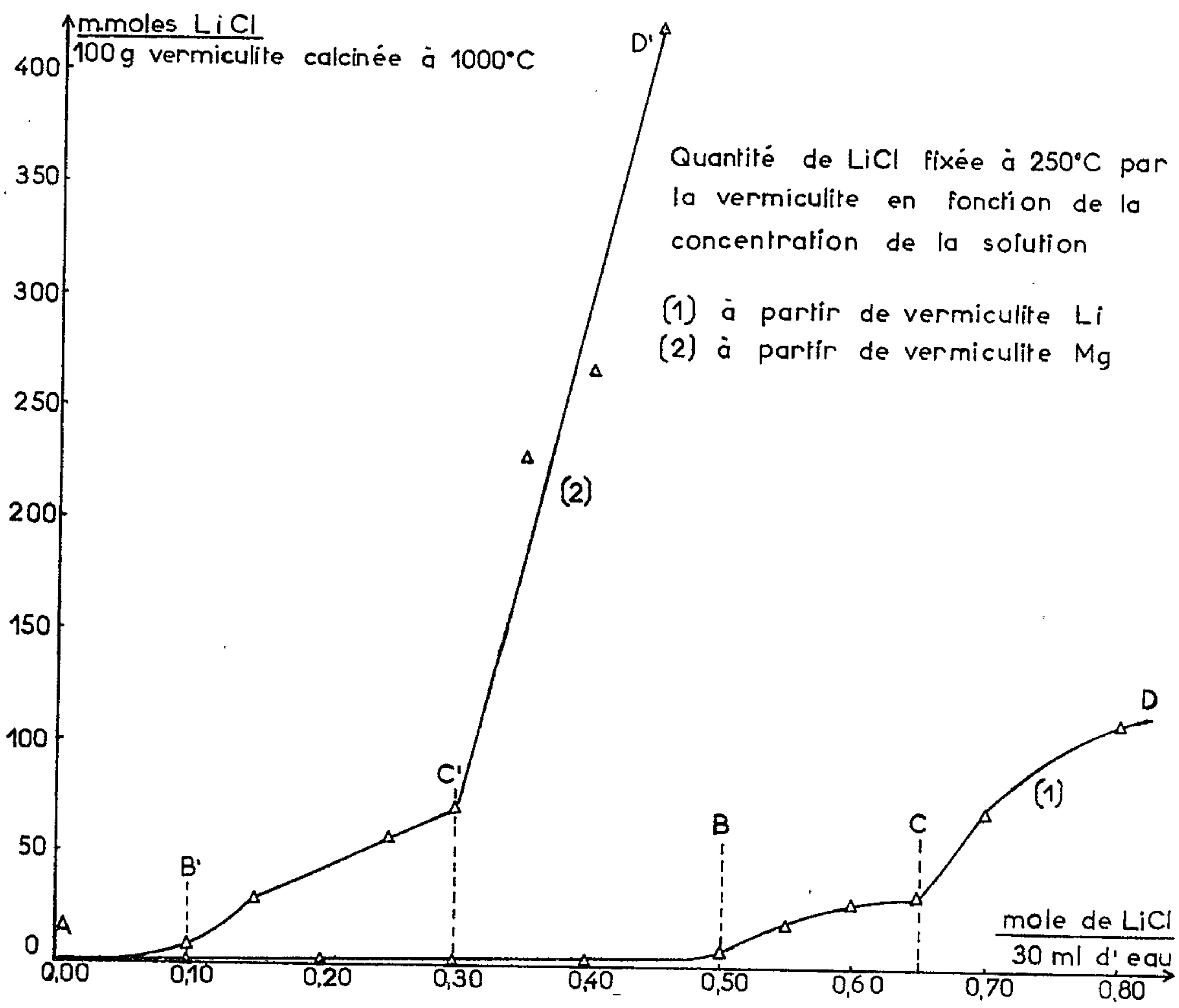



Fig. 1.

*Interprétation des résultats*. — Les parties AB et A′B′ des courbes d'adsorption représentent une faible adsorption de LiCl, probablement sur les bords des feuillets. Les parties BC et B′C′ correspondent à une pénétration de LiCl entre les feuillets vermiculitisés jusqu'aux limites C et C′ correspondant à une saturation de l'espace interfeuillet. A partir de C et C′ la fixation de LiCl augmente dans de fortes proportions par suite d'une brusque expansion de l'espace interfeuillet, elle atteint par 100 g de vermiculite calcinée à 1000°C : 0,1 mole en partant de vermiculite Li et 0,7 mole en partant de vermiculite Mg.

Après traitement, la maille élémentaire contient 0,99 mole de $K^+$ non échangeable, 0,99 mole de $Li^+$ saturant la capacité d'échange de cations

en ne tenant pas compte du sel inséré entre les feuillets, ce qui correspond à 50 % de feuillets micacés fermés et 50 % de feuillets vermiculitisés. La maille plane possède quatre cavités hexagonales d'oxygène dont deux sont donc libres pour l'échange d'ions et l'insertion de sel. En admettant que chaque ion $Li^+$ saturant la C. E. C. occupe une cavité hexagonale, il reste 2,00 − 0,99 = 1,01 cavité hexagonale libre pour l'insertion du sel.

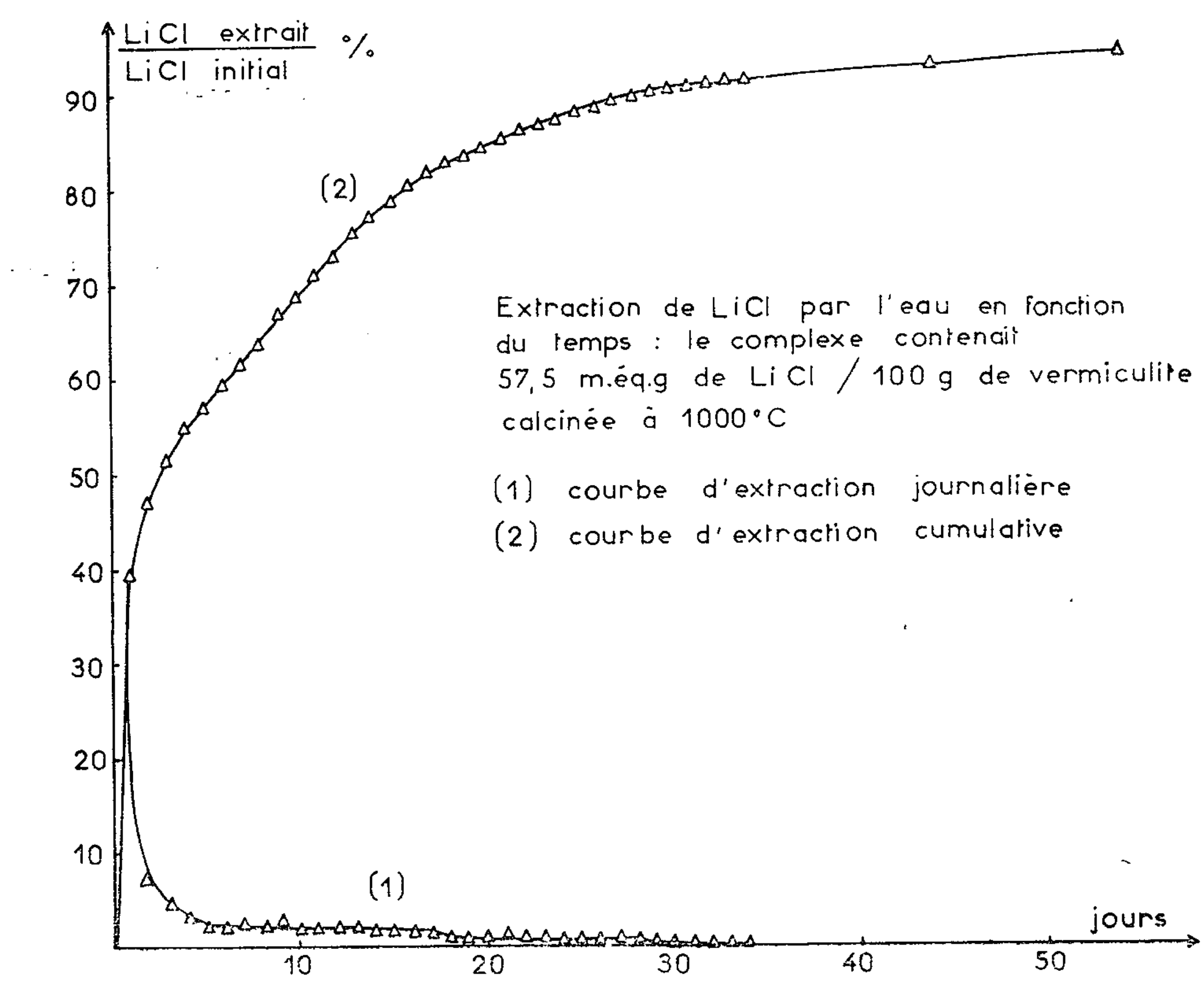



Fig. 2.

Dans le cas $Li^+$ (tableau I) chaque ensemble $Li^+$-$Cl^-$ inséré dispose de 3,80 cavités pour se placer. Ce chiffre voisin de 4 suggère que $Li^+$-$Cl^-$ se place parallèlement au plan du feuillet, chaque ion se projette sur deux cavités, chacune appartenant à un feuillet différent.

TABLEAU I.

| | Caractéristiques d'une vermiculite vraie (6). | | | | Quantité de LiCl adsorbée aux points C et C' en | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Vermiculite. | Diamètre ionique (Å). | $d_{002}$ (Å). | Épaisseur de la couche d'eau (Å). | Concentration de la solution de contact aux points C et C' (moles pour 30 ml d'eau). | méquiv. g par 100 g Vt calcinée à 1000°C. | moles par maille. |
| Mg | 1,56 | 12,17 | 2,91 | 0,65 | 31,8 | 0,266 |
| Li | 1,56 | 14,36 | 5,10 | 0,30 | 69,1 | 0,577 |

Dans le cas $Mg^{++}$, l'écartement interfoliaire initial est plus important et $Li^{+}$-$Cl^{-}$ pénètre à concentration plus faible (*voir* tableau I) donc plus facilement. La quantité fixée en C′ correspond à un ensemble $Li^{+}$-$Cl^{-}$ pour 1,75 cavité libre. Ce chiffre est voisin de 2 et $Li^{+}$-$Cl^{-}$ pourrait se placer perpendiculairement au plan du feuillet, $Li^{+}$ occupant une cavité et $Cl^{-}$ s'appuyant sur la cavité située en face.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) W. G. GARRETT et G. F. WALKER, *Clay Miner. Bull.*, 4, 1959, p. 75-80.
(2) K. WADA, *Amer. Min.*, 44, 1959, p. 153-165.
(3) K. WADA, *Soil and Plant Food*, Tokyo, 4, 1958, p. 137-144.
(4) K. WADA, *Amer. Min.*, 46, 1961, p. 78-91.
(5) K. WADA, *Amer. Min.*, 48, 1963, p. 1286.
(6) G. F. WALKER et A. MILNE, *Trans. 4th Inter. Congr. Soil Sc.*, 2, 1950, p. 62-67.

(*Laboratoire de Physicochimie des Sols,
Faculté des Sciences de Strasbourg, 24, quai du Fossé, Mulhouse.*)

GÉOLOGIE. — *L'« effet de socle » dans le métamorphisme hercynien de l'enveloppe paléozoïque des gneiss des Pyrénées.* Note (*) de MM. **Michel Fonteilles** et **Gérard Guitard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La plupart des gneiss des Pyrénées (gneiss classe I) représentent un socle antéhercynien entièrement repris dans l'orogenèse et le métamorphisme hercynien. Nous étudions l'influence de ce socle sur la distribution des isogrades et de l'anatexie dans l'enveloppe paléozoïque (effet de socle).

L'idée de l'existence d'un socle antéhercynien parmi les gneiss des Pyrénées a été discutée par E. Raguin (1) et H. J. Zwart (2). Au cours de la réunion de l'Association pour l'Étude des Zones Profondes tenue en 1963 dans les Pyrénées, nous avons exposé les arguments qui nous ont permis d'établir l'existence d'un tel socle constitué de gneiss classe I (3) dans le Canigou et l'Agly, résultat qui peut être étendu à d'autres massifs de gneiss des Pyrénées. Les deux points principaux sont : *a.* l'existence d'orthogneiss dont d'anciens granites rapakiwi (4); *b.* la présence constante d'un niveau de marbre généralement dolomitique entre les gneiss et l'enveloppe paléozoïque métamorphique (5). Ce niveau de marbre est un faciès transgressif de position stratigraphique variable. L'intensité du métamorphisme croît progressivement depuis l'enveloppe jusqu'au tréfond et le socle a été entièrement repris par le métamorphisme et la tectonique hercynienne.

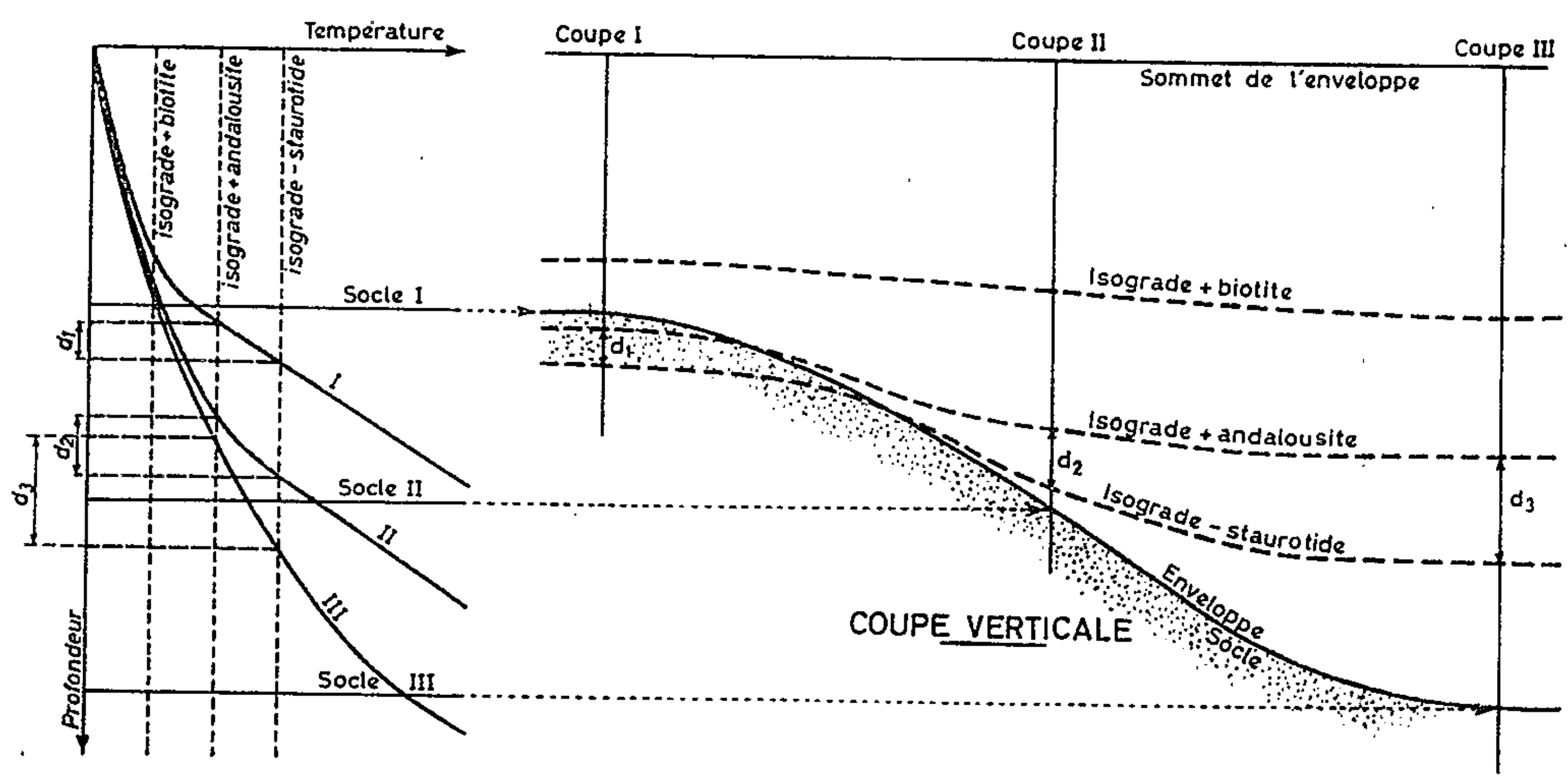
L'existence de ce socle influe sur la forme et la distribution des isogrades dans l'enveloppe paléozoïque de caractère essentiellement pélitique et sur la localisation de l'anatexie. Les isogrades sont étroitement centrés sur les massifs de gneiss et d'autant plus serrés qu'on se rapproche plus des gneiss; l'anatexie se développe sélectivement au contact des gneiss et de l'enveloppe : c'est l'*effet de socle*, particulièrement net dans les Pyrénées (5).

D'une façon générale l'existence d'un métamorphisme à disthène-sillimanite, avec disthène à basse température et sillimanite à haute température, et *a fortiori* celle d'un métamorphisme à jadéite-glaucophane dans lequel on observe successivement à température croissante l'apparition, puis la disparition de l'association jadéite-quartz, oblige à considérer que, dans ces deux types de métamorphisme, *le gradient de température croît avec la profondeur* (6). S'il en est ainsi dans les chaînes plissées, c'est que la durée du métamorphisme n'a pas été suffisante pour permettre au régime thermique d'atteindre un état stationnaire, ce que prouvent, dans les Pyrénées : *a.* les variations de l'épaisseur d'une même zone métamorphique (5); *b.* la variation du type de métamorphisme [(7), (8)]. La croissance du gradient de température avec la profondeur est liée à

l'absorption de chaleur par les terrains, qu'on peut décomposer en deux termes, la chaleur nécessaire au réchauffement et les chaleurs de transformation. Le premier terme est du même ordre de grandeur pour des terrains tels que micaschistes et gneiss. Le second varie avec le faciès minéralogique au moment du métamorphisme ([8]). Ainsi la courbe température-profondeur peut être décomposée en trois parties :

— Dans les parties élevées de l'enveloppe, les températures sont faibles et les réactions restent très incomplètes; seule une faible partie des chaleurs de réaction correspondantes est absorbée par les terrains, d'où croissance relativement faible du gradient de température.

— Dans le domaine profond de l'enveloppe, le gradient de température croît plus rapidement puisque les réactions, toujours endothermiques (déshydratations, etc.), tendent à être complètes.




— Dans le socle, la variation du gradient de température redevient plus faible, car les réactions endothermiques n'interviennent plus.

L'accroissement du gradient de température au voisinage du socle constitue l'effet de socle qui s'exprime selon deux modalités :

A. *La température de fusion n'est pas atteinte.* — La figure montre que : *a.* plus l'enveloppe est mince, plus les isogrades sont élevés au voisinage du socle; *b.* plus on se rapproche du socle en suivant un isograde, plus les zones s'amincissent, d'où l'impression de zones qui moulent le socle, *ce qui n'empêche pas les isogrades de pénétrer dans le socle.* Ces phénomènes s'observent à la limite supérieure des gneiss du Canigou. L'isograde de la biotite se moule globalement sur les gneiss stratoïdes du Canigou, alors que l'isograde de l'andalousite et l'isograde « moins staurotide » situés dans l'enveloppe sur le versant Nord-Est du massif, pénètrent dans les gneiss sur le versant Sud, région où l'isograde « moins staurotide » ressort même sous les gneiss dans les micaschistes. Dans le détail, l'effet de socle peut s'exprimer dans la zone de la biotite, où les réactions sont

incomplètes, par un degré d'avancement des réactions plus élevé sur une faible épaisseur au contact des gneiss. De même, l'épaisseur de la zone à andalousite peut être réduite à quelques mètres.

B. *La température de fusion est atteinte.* — Une frange anatectique d'épaisseur variable (100 à 2 000 m) se rencontre au contact des gneiss du socle et des micaschistes de l'enveloppe, ce que nous expliquons par la conjonction : *a.* d'une composition chimique silico-alumineuse et riche en alcalis qui permet la constitution d'un liquide anatectique assez abondant; *b.* d'une température élevée (zone de la sillimanite); *c.* d'une quantité d'eau appréciable dans les terrains frais de l'enveloppe.

En général, dans les Pyrénées, la muscovite était en équilibre avec le magma dans les domaines anatectiques de l'enveloppe; la pression d'eau était par conséquent $\geq 4$ à 5 kbars ([9]). Sous une telle pression d'eau, la courbe de début de fusion du granite tend à se paralléliser avec l'axe des pressions ([10]). Une fois l'anatexie réalisée, on peut donc considérer que *la température à la base des micaschistes non anatectiques est sensiblement fixée.* Dans ces conditions, pour un socle de profondeur déterminée, pour une durée comparable du métamorphisme et pour des sédiments de compositions sensiblement analogues, la largeur des zones de métamorphisme sera comparable au-dessus de la zone d'anatexie. Il en résulte un parallélisme des isogrades avec la limite supérieure de cette zone qui constitue une frange plus ou moins régulière autour du socle. *Les isogrades ne pénètrent ni dans la zone anatectique ni dans le socle.*

La partie orientale du massif de l'Agly est un remarquable exemple d'effet de socle avec anatexie. L'effet de socle se traduit par le développement d'une mince frange anatectique sur tout le pourtour du socle, passant à une zone de pegmatites concordantes dans les micaschistes sus-jacents ([1]). Cette disposition suppose que la température de fusion a été atteinte à peu près simultanément en tous points de la périphérie du socle, et donc que l'isograde de la sillimanite a auparavant enveloppé à faible distance le socle de l'Agly, comme l'isograde de la biotite (ou de l'andalousite) enveloppe celui du Canigou.

Dans le Canigou, le socle, engagé dans un grand pli couché (gneiss stratoïdes) surmontait du *matériel frais de l'enveloppe* reposant lui-même sur le socle apparemment autochtone. L'anatexie s'est produite en profondeur à la limite du socle autochtone et des micaschistes, mais elle a épargné les gneiss stratoïdes et leur enveloppe. Ainsi s'explique l'anomalie que constituent, dans les Pyrénées, les gneiss non anatectiques des massifs du Canigou, de Carança et du Roc de France.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) E. Raguin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 8, 1938, p. 11-36.
(2) H. J. Zwart, *Leidse Geol. Mededelingen*, 18, 1954, p. 1-229.

(3) G. GUITARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 5, 1955, p. 441-469.
(4) G. GUITARD, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 130-131.
(5) A. AUTRAN, G. GUITARD et E. RAGUIN, *Carte géologique de la partie orientale des Pyrénées hercyniennes*, B. R. G. M., Paris, 1963.
(6) A. MIYASHIRO, *J. Petrology*, 2, 1961, p. 277-311.
(7) M. FONTEILLES, G. GUITARD et E. RAGUIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3524.
(8) M. FONTEILLES, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2134.
(9) A. MIYASHIRO, *Japanese J. Geol. Geogr.*, 31, 1960, p. 113-120.
(10) O. F. TUTTLE et N. L. BOWEN, *Geol. Soc. Amer.*, Mem. 74.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur les subdivisions du Grès bigarré moyen de la partie orientale du Pays sarrois.* Note (*) de MM. **Fridolin Firtion** et **Wolfgang Dachroth**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les travaux cartographiques en cours ont permis de préciser la stratigraphie du Grès bigarré de la région étudiée. Les subdivisions palatines existent également en Sarre.

Sur les différentes cartes géologiques anciennes ou récentes qui intéressent la partie orientale du Territoire sarrois, le Grès bigarré a été subdivisé en Grès des Vosges inférieur (Sm 1) et en Grès des Vosges supérieur (Sm 2). Les subdivisions classiques du Palatinat : couches du Trifels, du Rehberg et de Karlstal (ou de Trippstadt) n'ont pas été appliquées systématiquement au Grès bigarré de la Sarre. Toutefois, notons que N. Théobald [1] assimile Sm 1 aux couches du Trifels, Sm 2 englobant les couches du Rehberg et celles de Karlstal. Pour les anciens auteurs (Gumbel, Lepsius, etc.), le Grès des Vosges inférieur comprend les couches du Trifels ainsi que celles du Rehberg, le Grès des Vosges supérieur se limitant aux seules couches de Karlstal. Enfin, la feuille au 1/100 000 Deux-Ponts (Zweibrücken) [2] ne mentionne que les assises du Trifels et de Karlstal.

Cependant, les coupes relevées en Sarre et leur comparaison avec celles du Palatinat mettent bien en évidence les caractères communs aux dépôts du Grès bigarré moyen de ces deux régions. En d'autres termes, les subdivisions proposées par Thurach [3] sont aussi valables pour le Grès bigarré sarrois.

1. *Couches du Trifels* (280 m environ). — La fraction inférieure, conglomératique, est actuellement visible à Dudweiler près de Sarrebruck.

La partie moyenne (Grès ruiniforme du Palatinat) n'affleure pas dans la région étudiée; mais elle existe vraisemblablement en profondeur, au sein de compartiments affaissés.

La partie supérieure se trouve bien exposée dans diverses carrières des environs de Saint-Ingbert. Il s'agit de bancs gréseux épais, de teinte claire (rose jaunâtre), relativement durs et présentant une stratification torrentielle accentuée.

Des sables rouge clair (1,50 m) régulièrement stratifiés et un banc de grès (2-3 m), représentent la zone de passage à la subdivision suivante. Les sables annoncent les couches du Rehberg; le grès, qui renferme des galets d'argile ainsi qu'un niveau à pseudomorphoses, constitue la dernière manifestation des couches sous-jacentes du Trifels.

2. *Couches du Rehberg* (25 m environ). — Elles débutent par des niveaux argileux ou par des sables fortement argileux et de fins lits d'argile passant à des sables rouges régulièrement stratifiés.

Ces sables renferment un niveau gréseux (0,50 m) qui serait l'équivalent de la « Tischfelsenzone » du Palatinat, où l'érosion y découpe des rochers de forme tabulaire.

Les couches moyennes du Rehberg sont formées par un unique banc de grès dur faiblement conglomératique. Ce niveau est responsable d'un changement de pente conduisant à un palier bien marqué.

Les couches supérieures du Rehberg sont représentées par des grès rouge brun finement stratifiés. Ces assises supportent une zone gréseuse dure qui détermine un second palier. Cette zone est visible à Saint-Ingbert, près de l'autoroute.

Faisant suite à ce plateau, une pente relativement forte correspond aux couches inférieures de Karlstal.

3. *Couches de Karlstal* ou de *Trippstadt* (90-100 m). — Les parties inférieure et supérieure comprennent des grès argileux rouge clair, friables, finement grenus et caractérisés, dans l'ensemble, par une stratification régulière.

La partie moyenne renferme trois à quatre niveaux gréseux plus résistants et souvent pauvres en galets. Entre ces bancs, s'intercalent des grès analogues à ceux des parties inférieure et supérieure.

En outre, les couches supérieures de Karlstal comportent un niveau terminal. C'est un grès jaunâtre (2 m) qui, en Sarre, se montre dépourvu de galets. Dans la région de Kirkel, il renferme des pseudomorphoses. Cet horizon est bien connu en Palatinat (Kugelfelshorizont) où il est recouvert par le grand Conglomérat. Ce dernier ne se rencontre en Sarre qu'à l'Est de Saint-Ingbert près de Lautzkirchen et d'Alschbach. Plus à l'Ouest, le grès terminal à pseudomorphoses supporte les assises du Grès bigarré supérieur : niveau à cornaline ou couches intermédiaires.

Les observations faites en d'autres points du territoire sarrois ainsi qu'en Lorraine, montrent que le Grès bigarré moyen y présente le même développement que dans la région de Saint-Ingbert.

*En résumé*, le Grès bigarré moyen de la partie orientale de la Sarre se rattache étroitement à celui du Palatinat, des conditions analogues ayant dû, dans ces deux régions, présider à sa genèse.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) N. Théobald, *Carte géologique de la France au 1/50 000, feuille Forbach*, 1955.

(2) V. Ammon, *Blatt Zweibrücken* 1/100 000, 1903.

(3) H. Thurach, *Der Schichtenaufbau des Haardtgebirges*, 1894.

(*Institut de Géologie de l'Université de la Sarre.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte d'un crâne de Renne fossile dans la grotte Bernard (commune de Saint-Martin-de-Caralp) près de Foix (Ariège).* Note (*) de M. **Jean Bouchud**, présentée par M. Jean Piveteau.

Un crâne de Renne emprisonné dans un plancher stalagmitique a été découvert au fond d'un aven situé sur le territoire de la commune de Saint-Martin-de-Caralp, près de Foix (Ariège). La pièce, dépourvue de ses bois et de ses prémaxillaires est cependant bien conservée. C'est un crâne d'adulte dont la taille est proche de celle des Rennes sub-fossiles danois; par la forme de l'ouverture nasale, il s'apparente plutôt au Renne d'Ashbourne (Irlande).

En septembre 1952, M. Xavier Bernard, accompagné par les spéléologues MM. R. Duchêne et J. P. Cazenave, explorait une grotte qui s'ouvre en bordure de la route nationale n° 117 reliant Foix à Saint-Girons et située sur le territoire de la commune de Saint-Martin-de-Caralp (Ariège). Une étroite galerie de quelques mètres débouche dans un aven vertical, profond de 8 m, qui s'achève dans le plafond d'une galerie orientée Nord-Est - Sud-Est, large de 4 à 5 m et longue d'une soixantaine de mètres environ. Elle remonte en pente douce et l'extrémité Sud-Est, très proche de la surface du sol, est obstruée par un cône d'éboulis. La grotte, qui a reçu depuis le nom de grotte Bernard, ne renferme pas d'œuvre d'art; elle n'a pas livré d'industrie lithique.

Au fond de l'aven se trouvait un cône détritique provenant des éboulis récents mêlés aux restes des cadavres précipités dans le puits par les habitants du voisinage. Sur le plancher stalagmitique, à quelques mètres en retrait de l'aven, les explorateurs découvrirent, noyés dans la stalagmite et recouverts par d'épaisses concrétions : un crâne de Renne dépourvu de ses bois, des os des membres provenant du même animal, un fémur de Bovidé et divers ossements d'*Ursus spelæus*. L'identification de ces restes fossiles fut faite par M. le Professeur G. Astre, Directeur du Muséum d'Histoire naturelle de Toulouse.

L'existence de ce crâne de Renne, donné au Musée départemental de Foix par M. X. Bernard, nous fut signalée par M. Méroc, Directeur de la Circonscription préhistorique. M. le Préfet de l'Ariège et la Direction des Musées de France, ont bien voulu nous confier cette pièce unique.

Le crâne était noyé dans une brèche calcaire dure, mêlée de sable et d'argile, qui masquait la partie inférieure de la tête jusqu'à mi-hauteur des orbites; une épaisse couche concrétionnée recouvrait toute la partie supérieure, si bien qu'on ne pouvait préjuger de l'état de conservation de la pièce. Le dégagement fut long et pénible. Quelques traînées de sédiment argileux, qui ont résisté au traitement à l'acide formique, subsistent encore sur le rostre et la partie inférieure des orbites.

Le crâne bien conservé présente cependant quelques dommages. Les prémaxillaires ont disparu et la partie supérieure du maxillaire droit

est privée de son extrémité antérieure. A l'intérieur des fosses nasales, la lame perpendiculaire de l'ethmoïde, la partie postérieure du cornet supérieur (ethmo-turbinal) et la partie médiane du vomer sont conservées. Le départ des cornets inférieurs (naso-turbinal) se réduit à une crête vestigiale.

Les ptérygoïdes sont complètement détruits et la partie postérieure des palatins fait défaut. La région auditive, presque intacte, n'a perdu que la paroi des bulles tympaniques. Les apophyses styloïdes sont brisées à mi-hauteur et les crêtes supraoccipitales et occipitales sont légèrement rabotées.

Les bois sont tombés depuis peu (mois de novembre) et les sutures fronto-pariétales caractérisent un Renne mâle, âgé d'au moins quatre ans, si l'on en juge par l'attrition assez marquée des cuspides postérieures de la M 3 (1).

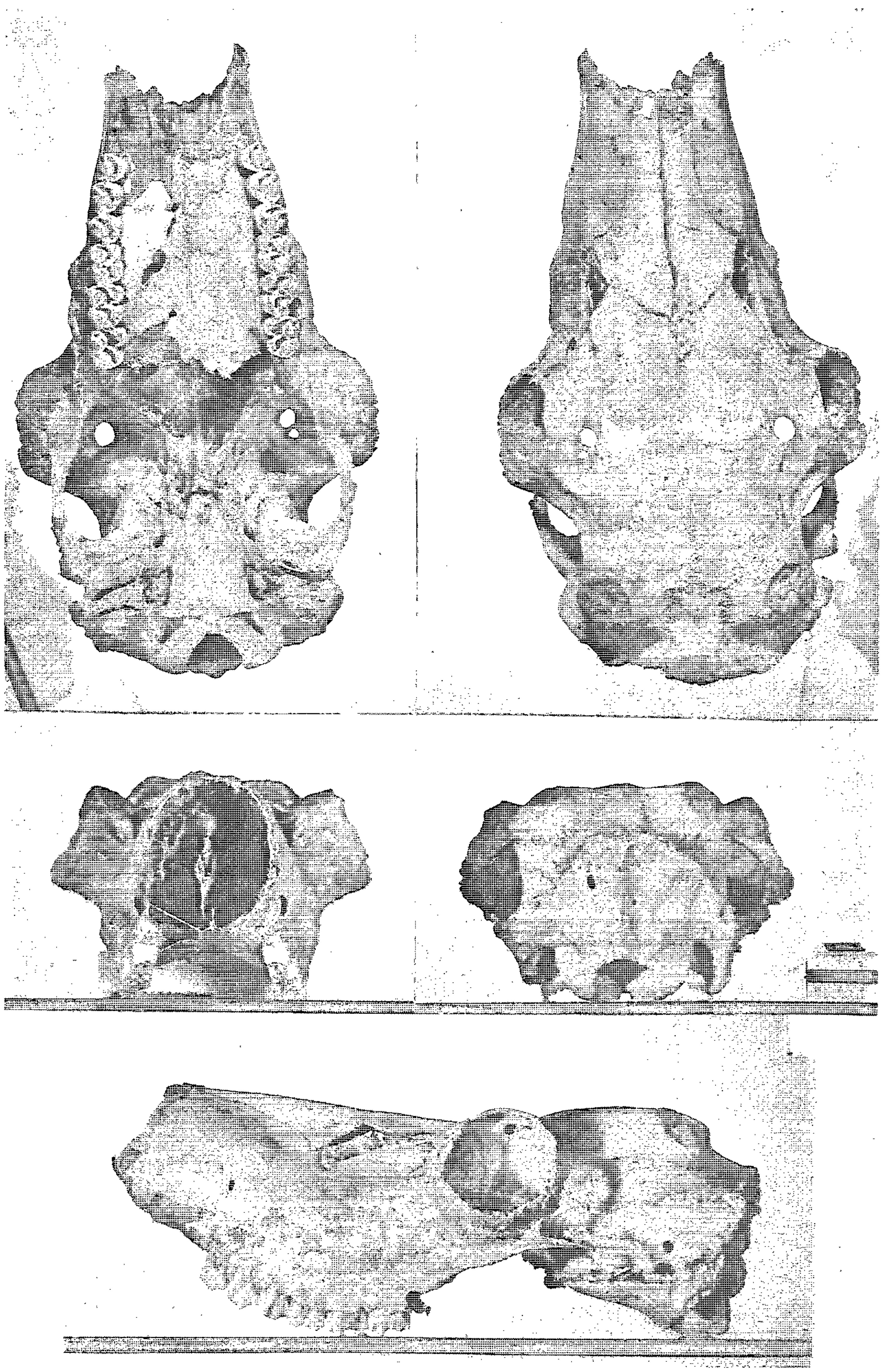
Les séries dentaires, droite et gauche, occupent une longueur de 95,5 mm. Une petite anomalie bilatérale de la denture mérite d'être signalée : les P 4 ont subi une rotation de 45° par rapport à la position normale.

Le crâne de Foix a été comparé aux quelques rares exemplaires connus dans le monde : crânes d'Ashbourne, en Irlande (2), d'Irkoust, en Sibérie (3), de Villestofte et de Strangegaard, au Danemark (4). Ses dimensions sont très légèrement inférieures (8 à 10 mm), à celles des pièces danoises, mais comme ces dernières ont appartenu à des animaux âgés de plus de cinq ans leur taille définitive est atteinte tandis que la croissance n'est pas complètement terminée pour le Renne de Foix âgé de quatre ans environ.

Les différences dans la structure crânienne sont plus significatives. Les Rennes de toundra des hautes latitudes (*R. tarandus groenlandicus*, *R. spitzbergensis*) possèdent un rostre court, une ouverture nasale étroite et des orbites protrusives (5). Les Rennes de forêt sibériens (*R. t. phylarchus*) montrent au contraire un rostre allongé, si rétréci dans sa partie supérieure qu'il est possible en vue dorsale (*norma verticalis*) d'apercevoir le rebord osseux surplombant la rangée dentaire. Les os nasaux longs et étroits sont fortement arqués au-dessus des maxillaires; d'après A. W. F. Banfield (6) ce dernier trait est caractéristique des Rennes sylvestres en général. Un tel type de structure, associé à des dents particulièrement volumineuses et à un palais plus étroit que chez n'importe

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Dans la rangée supérieure :
*à gauche*, crâne en *norma basilaris*; *à droite*, crâne en *norma verticalis*.
Dans la rangée médiane :
*à gauche*, ouverture des fosses nasales, vue de face; *à droite*, vue postérieure du crâne.
*En bas*, crâne en *norma lateralis*.



quelle autre espèce vivante, s'observe chez le Renne d'Irkoust dont Flerov a fait le type d'une espèce nouvelle : *R. constantini* Flerov.

Scharff [7] qui a repris l'étude du crâne d'Ashbourne voit en lui le type d'une espèce nouvelle : *R. t. hibernicus*. Ce spécimen se rapproche beaucoup des Rennes du Groenland et du Nord de l'Europe par la forme de la fosse lacrymale et le forme des os nasaux étroits et plats. Néanmoins, il s'en sépare par le contour arrondi et très large de l'ouverture nasale. Le crâne français proche, sinon identique par la taille, des Rennes provenant des tourbes danoises (Dryas récents) s'en écarte par son rostre moins élevé et par le tracé arrondi, aussi large que haut, de l'ouverture nasale. Les os nasaux très plats s'élèvent moins au-dessus des maxillaires que chez le Renne de Villestofte; ils sont peu arqués et plus courts que pour ce dernier. On doit donc tenir le Renne de Foix pour une forme de toundra intermédiaire, quant à la structure crânienne, entre les animaux de Villestofte, de Stangegaard et d'Ashbourne.

Quel est l'âge de la pièce ? La formation du plancher stalagmitique qui a emprisonné le crâne correspond à une phase humide du climat; la partie inférieure de la brèche contenait une importante quantité de sable. La brèche serait donc post-glaciaire et la pièce remonterait au Magdalénien supérieur. Au-dessous du crâne, nous avons retiré des débris de canon et de côte qui proviennent très probablement du même animal. Il sera possible de les faire dater par le radiocarbone. Les fouilleurs nous ont remis d'autre part divers débris osseux : un tibia, un humérus complet et diverses parties des os des membres qui feront l'objet d'une étude ultérieure.

(*) Séance du 20 avril 1964.

[1] J. Bouchud, *Essai sur le Renne et la climatologie du Paléolithique moyen et supérieur* (*Thèse de Doctorat ès sciences naturelles*, Paris, 1959).

[2] A. Carte, *J. Geol. Soc. Dublin*, 10, 1863, p. 103-107, 1 p. h. t.

[3] C. C. Flerov, *J. Mammalogy*, 15, vol. 3, 1934, p. 229-230.

[4] M. Degerbol et H. Krog, *Biolog. Skr. Kong. Dan. Videnskab. Sels.*, 10, n° 4, 1959.

[5] M. Degerbol, *Acta arctica*, 10, 1957.

[6] A. W. F. Banfield, *A revision of the Reindeer and Caribou, genus Rangifer*, National Museum of Canada, 1961, Bull. n° 177.

[7] R. F. Scharff, Sect. 3, *Animals remains* in R. F. Scharff, H. J. Seymour et E. T. Newton, *Proc. Roy. Irish Acad.*, Sect. B, 34, 1918, p. 35-72.

(*Institut de Paléontologie Humaine,*
*1, rue René Panhard, Paris, 13e.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les zones d'Ammonites de l'Aptien des Basses-Alpes.* Note (*) de M. **Gérard Thomel**, présentée par M. Jean Piveteau.

Des récoltes d'Ammonites dans les principaux gisements des Basses-Alpes centrales et orientales permettent de distinguer quatre zones dans l'Aptien et de confirmer les affinités étroites de la zone de Clansayes avec le Gargasien.

Défini sommairement en 1840 par A. d'Orbigny, l'étage Aptien fut ultérieurement subdivisé en Gargasien (W. Kilian, 1887) et Bédoulien (A. Toucas, 1888). Plus récemment, M. Breistroffer (1) montra qu'il convenait également d'y rattacher la zone de Clansayes (Clansayésien) qui avait longtemps occupé une position hésitante entre l'Aptien et l'Albien. Ce sont les trois subdivisions actuellement admises, bien d'autres termes proposés par les auteurs (Rhodanien, Renevier; Vocontien, Kilian; Vergonsien, Fromaget; etc.) n'étant plus employés après avoir connu des fortunes diverses.

Les localités types se situent dans des régions voisines : Provence occidentale (La Bédoule), Vaucluse (Apt, Gargas), Tricastin (Clansayes). Dans ce domaine, sédiments et faunes présentent un cachet néritique qui se manifeste par la présence de dépôts sableux (Gargas, Clansayes), parfois même de stratifications entrecroisées (Clansayes), l'abondance des Ostracées (horizon de base de la Bédoule, Gargas), la prédominance des Ammonites ornées sur les formes lisses, etc. Le premier, W. Kilian (2) opposa nettement, à ce faciès néritique de l'Aptien (type occidental), les affleurements de l'Est de la Drôme et des Basses-Alpes (type oriental) caractérisés par la puissance des dépôts vaseux de teinte sombre et par l'abondance des Ammonites lisses (*Leiostraca*) au détriment des espèces ornées si richement diversifiées dans le Vaucluse et la partie occidentale de la Drôme et des Basses-Alpes.

Des recherches entreprises depuis quelques années dans les environs de Barrême me permettent de distinguer, dans l'Aptien oriental, les zones suivantes :

1. Bédoulien (Zone à *Pseudohaploceras matheroni*). — Confondu pendant longtemps dans cette région avec le Barrémien dont il conserve en partie le faciès marnocalcaire, l'Aptien inférieur est caractérisé essentiellement par *Pseudohaploceras matheroni* (d'Orb.) (Sigonce, Barrême, Hyèges, Saint-André, Angles, Vergons, etc.). L'apparition des premiers spécimens de cette espèce, immédiatement au-dessus des dernières couches à *Silesites seranonis* (d'Orb.) constitue un bon critère pour séparer le Barrémien et l'Aptien. Les *Cheloniceras* [*Procheloniceras albrechti-austriæ* (Uhl.)] et les *Deshayesites* [*D. weissi* (N. et Uhl.)] apparaissent un peu plus haut, en compagnie d'*Ancyloceras matheroni* (d'Orb.) sans qu'il soit possible, pour l'instant, de distinguer deux zones dans le Bédoulien.

Les survivants barrémiens sont assez nombreux : *Ancyloceras audouli* Ast., *Macroscaphites yvani* (Puzos), *Costidiscus recticostatus* (d'Orb.). De rares formes plus récentes sont également représentées à ce niveau : *Phyllopachyceras baborense* (Coq.), *Pseudohaploceras liptoviensis* (Zeusch.).

2. Gargasien inférieur (Zone à *Protetragonites oblique-strangulatum* et *Diadochoceras pretiosum*). — Cette première zone du Gargasien, particulièrement bien représentée à Blieux et à la Baume, est caractérisée par *Protetragonites obliquestrangulatum* (Kil.), *Macroscaphites striatisulcatus* (d'Orb.), *Melchiorites emerici* (Rasp.) var. *strigosa* (Fallot). A l'Est et au Sud-Est du col des Robines à cette faune se mêlent des éléments caractéristiques du Gargasien inférieur d'Apt et de Carniol : *Aconeceras nisus* (d'Orb.), *A. aptiana* (Sar.), *Diadochoceras pretiosum* (d'Orb.), *Dufrenoya dufrenoyi* (d'Orb.), *Colombiceras crassicostatum* (d'Orb.), *C. subpeltoceroides* (Sinz.), *Cheloniceras cornuelianum* (d'Orb.). D'autres formes, très nombreuses, ont une longévité supérieure à celle de la zone : *Phylloceras moreli* (d'Orb.) (R), *P. moriezense* Sayn (RR), *Holcophylloceras guettardi* (Rasp.) (C), *H. paquieri* (Sayn) (C), *H. late-umbilicatum* (Perv.) (R), *Phyllopachyceras baborense* (Coq.) (C), *Eogaudryceras numidum* (Coq.) (R), *Eotetragonites duvali* (d'Orb.) (RRR), *E. jacobi* (Kil.) (CC), *Jauberticeras jauberti* (d'Orb.) (RRR), *Ptychoceras læve* Math. (R), *Zurcherella zurcheri* (Jacob) (R), *Pseudohaploceras liptoviensis* (Zeusch.) (CC), *Epicheloniceras tschernyschevi* (Sinz.) (R).

3. Gargasien supérieur (Zone à *Argonauticeras depereti* et *Melchiorites melchioris*). — Il correspond au principal horizon fossilifère des « marnes aptiennes », bien développé à Hyèges, Barrême, Tartonne, Angles, Vergons, etc. Il est caractérisé, au sein d'une foule d'espèces à grande longévité, par quelques formes plus strictement localisées dans le temps : *Argonauticeras depereti* (Kil.), *Gabbioceras lamberti* (Brst.), *Melchiorites melchioris* (Tietze), *M. melchioris* var. *alpina* (Fallot), *Hypacanthoplites* nov. sp. cf. *malgachensis* Brst. Parmi les espèces non limitées à cette zone, citons : *Phylloceras moreli* (d'Orb.) (R), *P. moriezense* Sayn (RR), *Hypophylloceras goreti* (Kil.) (C), *H. aptiense* (Sayn) (C), *Holcophylloceras guettardi* (Rasp.) (CC), *H. paquieri* (Sayn) (R), *H. kiliani* (Sayn) (R), *Phyllopachyceras baborense* (Coq.) (CC), *Eogaudryceras numidum* (Coq.) (R), *Eotetragonites duvali* (d'Orb.) (CC), *E. jacobi* (Kil.) (RR), *Jauberticeras jauberti* (d'Orb.) (C), *Ptychoceras læve* Math. (CC), *Melchiorites emerici* (Rasp.) var. *alpina* (Fallot) (C), *Zurcherella zurcheri* (Jacob) (R), *Acanthohoplites aschiltaensis* (Anth.) (R), *Epicheloniceras tschernyschevi* (Sinz.) (C).

Il est intéressant de noter l'abondance des formes « ampoulées » de *Melchiorites* à ce niveau, les variétés à sillons étroits étant au contraire largement développées dans le Gargasien inférieur.

4. Clansayésien (Zone à *Diadochoceras nodosocostatum* et *Cheloniceras buxtorfi*). — La zone la plus élevée de l'Aptien est représentée dans les

Basses-Alpes orientales par un horizon marno-calcaire très constant, puissant de 7 à 20 m. La faune consiste généralement en *Hypacanthoplites* calcaires écrasés. A Vergons cependant, J. Fromaget et P. Varcin ([3]) ont signalé à ce niveau une faune pyriteuse assez riche : *Hypacanthoplites nolani* (Seun.), *Diadochoceras nodosocostatum* (d'Orb.), *Sanmartinoceras trautscholdi* (Sinz.), *Acanthohoplites aschiltaensis* (Anth.), etc. A Lioux, près Senez, cet horizon m'a fourni une riche faune caractérisée notamment par *Melchiorites falcistriatum* (Anth.), *Valdedorsella akuschaensis* (Anth.), *Acanthoplites derognati* Roch, *A. milletianus* var. *sinzowi* Roch, *Cheloniceras buxtorfi* (Jacob). Plusieurs espèces gargasiennes persistent en outre à ce niveau : *Hypophylloceras goreti* (Kil.) (R), *Holcophylloceras kiliani* (Sayn) (RR), *H. guettardi* (Rasp.) (C), *Phyllopachyceras barborense* (Coq.) (C), *Eotetragonites duvali* (d'Orb.) (R), *Jauberticeras jauberti* (d'Orb.) (RR), *Ptychoceras læve* Math. (C), *Melchiorites emerici* var. *alpina* (Fallot) (CC). Le cachet aptien de cette faune — qui ne renferme aucun élément purement albien — est évident. De nombreuses espèces sont communes avec le Gargasien supérieur et même inférieur. La coupure est très nette par contre avec la zone à *Leymeriella tardefurcata* (Leym.) représentée, dans toute la région, par un lit schisteux rempli d'Ammonites écrasées, à test nacré, seuls *H. goreti* et *P. baborense* passant dans l'Albien inférieur et moyen.

Conclusions. — Le faciès oriental du Gargasien se prête donc mieux que l'occidental à une chronologie détaillée basée sur les Ammonites. En effet, en Provence et dans le Vaucluse, au-dessus du Bédoulien, seul le Gargasien inférieur (zone à *Aconeceras nisus* et *Dufrenoya dufrenoyi*) est caractérisé de façon constante; le Gargasien supérieur ne renferme que des Bélemnites de grande taille (*Neohibolites semicanaliculatus* Bl.) et le Clansayésien n'a pu être mis en évidence que par de très rares Ammonites phosphatées : *Diadochoceras nodosocostatum* (d'Orb.), *Acanthohoplites aschiltaensis* (Anth.), etc.

La corrélation entre les deux types de l'Aptien supérieur, tels qu'ils ont été définis par W. Kilian, est réalisée grâce à une série de gisements à faune mixte, dans lesquels les Ammonites lisses, « orientales », se mêlent aux formes ornées du Gargasien « occidental ».

Enfin, l'étude de la faune clansayésienne de Lioux complète les résultats établis par M. Breistroffer dans la région type. Le Clansayésien est bien le terme ultime de l'Aptien et non, comme l'a proposé récemment V. Drushchic ([4]), la première zone de l'Albien.

(*) Séance du 20 avril 1964.

([1]) M. Breistroffer, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 26, 1947, p. 18-37.
([2]) W. Kilian, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 23, p. 752-771.
([3]) J. Fromaget et P. Varcin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1049.
([4]) V. Drushchic, *Izdat. moskov. Univ.*, *Thèse*, 1963, p. 13-17.

(*Laboratoire de Géologie historique, Marseille.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *La durée des variations* K *varie-t-elle en fonction de la latitude ?* Note (*) de M. **Pierre-Noël Mayaud**, présentée par M. Jean Coulomb.

A partir d'indices K mesurés sur des intervalles de temps différents en divers observatoires, on montre que la durée moyenne des variations K ne varie pratiquement pas avec la latitude.

Dans une Note récente (1), nous avons montré que la durée des variations K ne varie pas en fonction du niveau d'agitation magnétique. Cette propriété permet une mesure valable de l'amplitude totale des variations K à l'intérieur d'un intervalle de temps $\Delta t$ constant, puisque la réponse de l'indice est la même quel que soit le niveau d'agitation.

Une question analogue se pose : pour que les mesures de l'amplitude totale par l'indice K soient comparables entre observatoires de latitude différente, il faut que la durée moyenne des variations reste sensiblement la même en fonction de la latitude.

Le tableau I donne les rapports $A_3/A_1$ (obtenus par transformation en amplitudes d'indices K mesurés sur des intervalles $\Delta t$ égaux à 3 *h* et 1 *h*) en divers observatoires. Pour Chambon-la-Forêt, les trois valeurs données sont reprises de la Note précédente; elles correspondent à trois niveaux d'agitation dont les rapports d'intensisé sont approximativement les suivants : $d/q = 10$, $m/q = 3$. Les valeurs pour Julianehaab, Godhavn et Thulé sont relatives aux 12 mois de la Seconde Année Polaire Internationale (2), et celle de Charcot (3) aux mois d'avril 1957 à janvier 1958.

TABLEAU I.

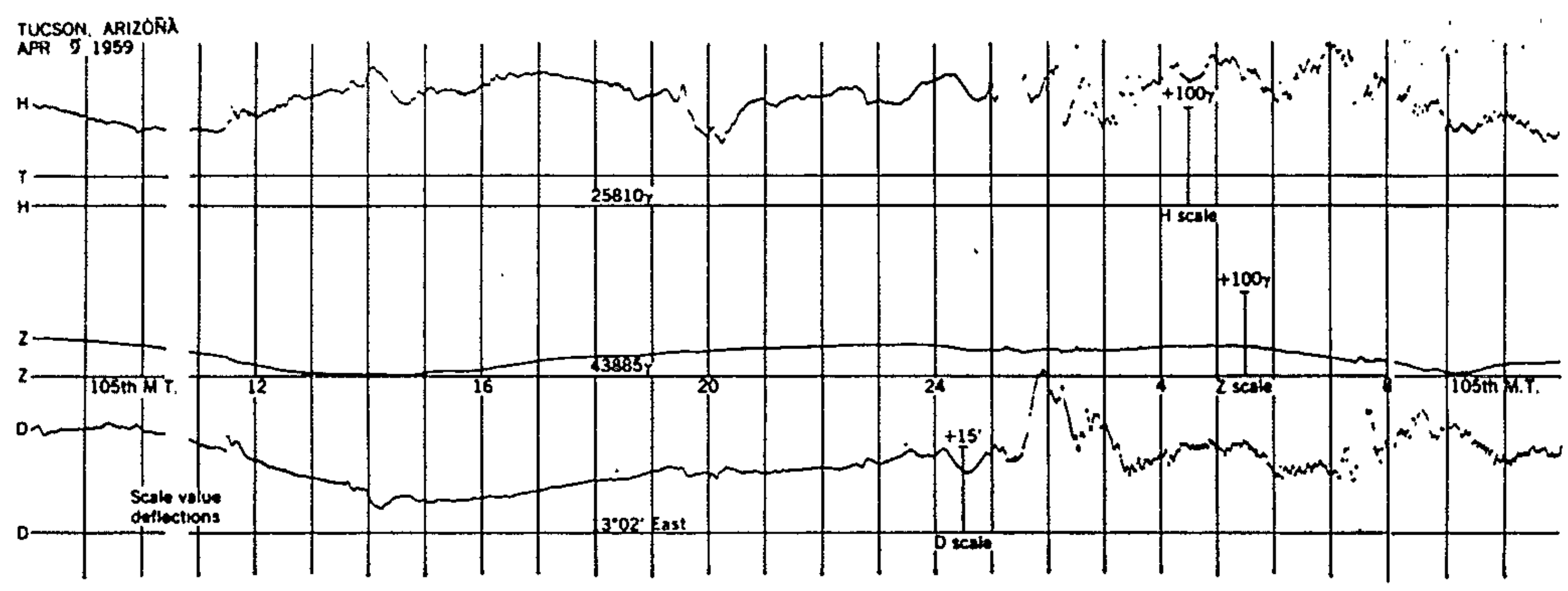
| CF | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *q*. | *m*. | *d*. | Ju. | Go. | Th. | Ct. |
| 1,82 | 1,96 | 1,94 | 1,85 | 1,95 | 2,10 | 1,92 |

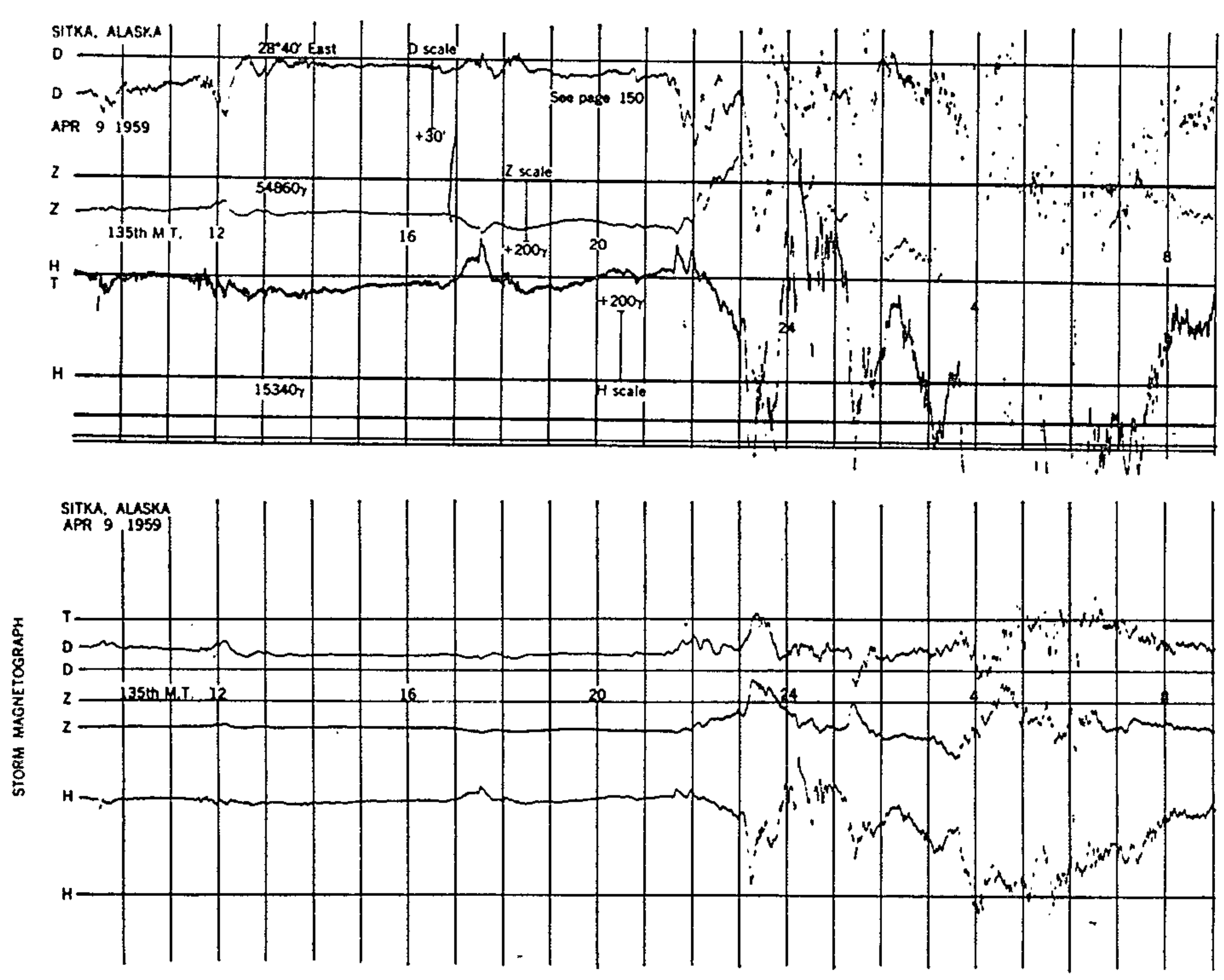
CF est représentatif d'une zone de latitude moyenne; Ju correspond au maximum d'activité magnétique de la zone aurorale (l'amplitude moyenne de l'activité à Ju, durant la Seconde Année Polaire, était 10 fois celle de CF). Th et Ct (respectivement dans l'Arctique et l'Antarctique) représentent des stations dont la latitude magnétique est proche de 90°. Go a une latitude intermédiaire entre Ju et Th.

Les rapports du tableau I ne sont sans doute pas directement comparables puisqu'ils ne correspondent pas tous aux mêmes années. Cependant, il apparaît que, s'il existe une variation du rapport $A_3/A_1$ avec la latitude, elle est très faible.

La figure, qui donne la reproduction d'enregistrements du 9 avril 1959, illustre ce fait (4). L'enregistrement de Tucson (latitude magnétique infé-

rieure à CF) est celui du magnétographe standard; l'aspect de l'enregistrement de Si (latitude magnétique proche du bord extérieur de la zone aurorale) du magnétographe standard est très différent. Par contre, celui du magnétographe d'orage de Si (dont les sensibilités sont de 4 à 7 fois




plus faibles que celles du magnétographe standard de Tu) présente une morphologie très proche; l'amplitude moyenne de l'activité à Tu est environ le 1/4 de celle de Si.

Des analyses plus fines seraient sans doute nécessaires pour éprouver ce résultat. Il est cependant, en lui-même, aisément explicable. Il provient,

en effet, de ce que l'activité magnétique est un phénomène essentiellement planétaire, dont les effets sont simultanés sur des régions extrêmement étendues; la *durée* de ces effets ne varie donc que peu avec la latitude. Mais, pour ceux d'entre eux qui correspondent à un phénomène primaire situé sur la zone aurorale, l'intensité des effets varie rapidement avec la latitude. Pratiquement, des enregistrements dont la sensibilité varierait en sens inverse de la latitude (ou en sens inverse de l'amplitude moyenne d'activité) présenteraient une morphologie très semblable pour tous les effets dont l'origine doit être située sur la zone aurorale; or, ceux-ci forment la majorité des variations rapides qui apparaissent sur les enregistrements.

Le résultat montre que des comparaisons de l'indice K entre observatoires sont entièrement valables.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) P. N. MAYAUD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1583.

(2) *I. A. G. A. Bulletin*, 12 d.

(3) R. SCHLICH, *Publication française de l'A. G. I.*, 3e série, fasc. 1, 1960.

(4) U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE, *Coast and Geodetic Survey, Magnetograms and Hourly Values*, Tucson, 1959; Sitka, 1959.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

BOTANIQUE. — *Premiers stades de la trachéogenèse dans le périanthe de* Centaurium umbellatum *Pers.* (*Gentianacées*). Note (*) de

Mme **Nicole Vaudois**, présentée par M. Roger Heim.

Comme elle l'était dans l'ensemble de la plantule très jeune, la trachéogenèse des pièces périanthaires de *Centaurium umbellatum* est très simple, au moins dans ses premiers stades. Elle comporte deux points nodaux dans les sépales et deux points nodaux, plus un relais, dans les pétales.

Dans une Note précédente, P. Gensac ([1]) précise les règles de la différenciation des éléments conducteurs, au sein des pétales, chez quelques types de Dicotylédones retenus parmi ceux qui avaient constitué un Mémoire de *Diplôme d'Études supérieures*, en 1955, à Paris (non publié).

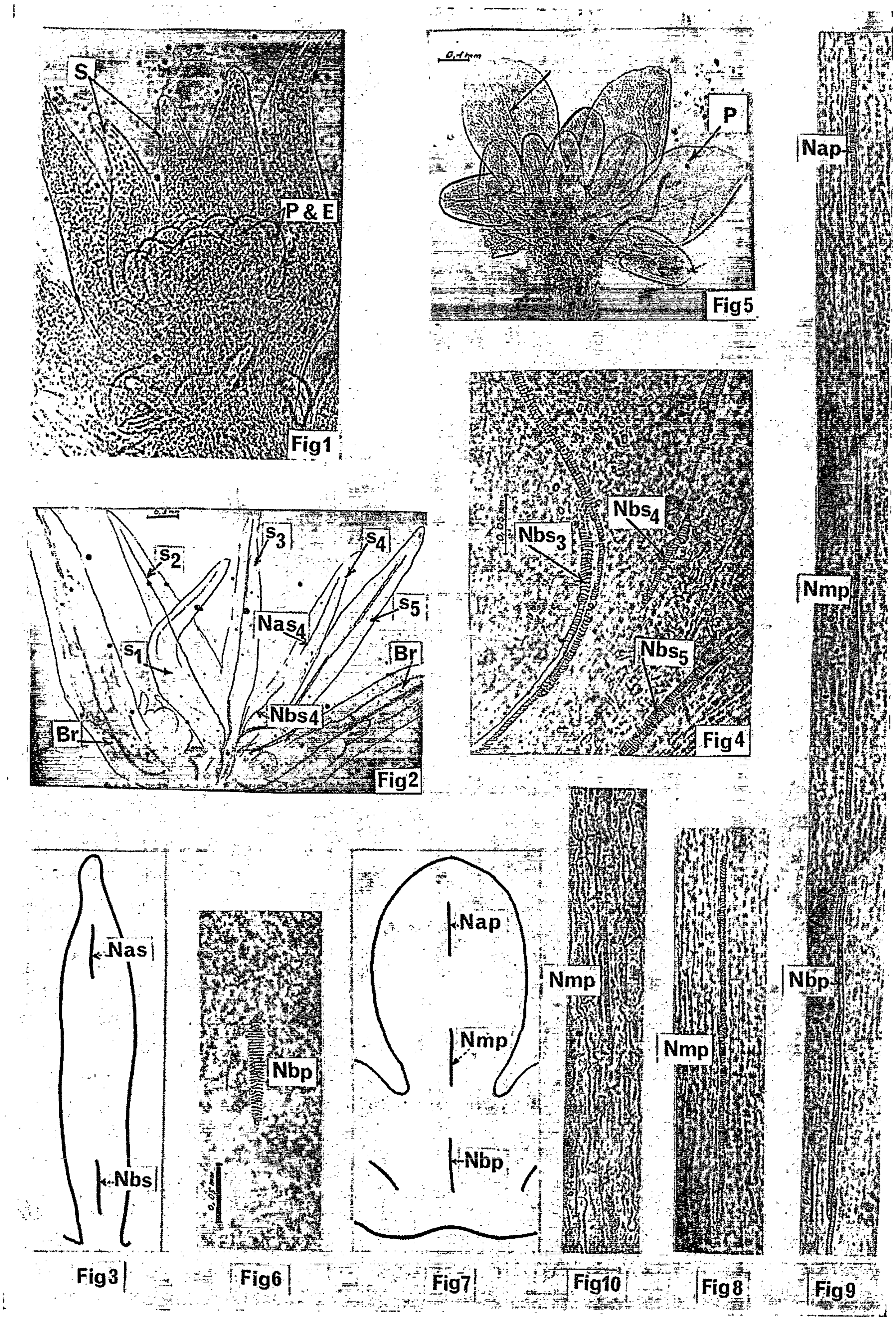
Poursuivant des études similaires sur les boutons floraux d'une Gentianacée : *Centaurium umbellatum*, dont l'architecture générale se révèle simple ([3]) nous avons pu saisir les étapes primordiales de la trachéogenèse pour l'ensemble des pièces périanthaires.

Les techniques utilisées restent celles que nous avons décrites lors de nos précédentes Notes [([3]), ([4])].

A un stade précoce, que nous repérons par une longueur non négligeable des ébauches sépalaires : 1,2 mm, on ne décèle aucune vascularisation; les pétales (0,6 mm) sont alors à l'état d'ébauches méristématiques morphologiquement indiscernables des ébauches staminales, mais identifiés par leur position périphérique (*fig.* 1).

Un peu plus tard (sépales de 1,8 mm) et sans qu'on ait pu distinguer la présence de cordons procambiaux, la lignification apparaît, dans la région médiane des sépales, sur leur axe de symétrie longitudinale, en deux points nodaux : l'un basal, ou basosépalaire : *Nbs;* l'autre apical, acrosépalaire : *Nas* (*fig.* 2 et 3). De part et d'autre du point nodal basosépalaire, une file de trachéides s'étend très rapidement par différenciation bidirectionnelle; cependant, la file trachéale issue du point supérieur s'établit plus lentement (sépale 4, *fig.* 4). Comme Pellissier le signale dans la feuille ([2]) la différenciation progresse plus vite en amont qu'en aval des nœuds; mais en outre, le retard de la branche basifuge est d'autant plus grand que le nœud considéré se situe plus haut. Quand l'espace internodal est résorbé, les files de trachéides s'étant rejointes en une seule rangée, une nouvelle série s'édifie au niveau des points nodaux inférieurs (sépale 5, *fig.* 4). Très souvent, l'un des sépales marque un retard sur ses voisins (sépale 4, *fig.* 2 et 4).

A ce deuxième stade, les pétales sont morphologiquement distincts des étamines, mais ne présentent encore aucune vascularisation (*fig.* 5); ils atteignent 0,7 mm et montrent axialement, sur toute leur longueur, une à deux files de cellules plus claires et allongées longitudinalement : c'est le *procambium*, future nervure médiane. La trachéogenèse débute


S
P & E
Fig1
P
Fig5
Nap
Nmp
Nbp
Fig9
S2
S3
S4
S5
Nas4
S1
Br
Nbs4
Br
Fig2
Nbs4
Nbs3
Nbs5
Fig4
Nas
Nbs
Fig3
Nbp
Fig6
Nap
Nmp
Nbp
Fig7
Nmp
Fig10
Nmp
Fig8

un peu plus tard; bidirectionnelle à partir de deux foyers, *un basal et un apical* comme pour les sépales, elle est ici plus précise (car matérialisée par une trachéide courte et trapue, *Nbp*, de 0,1 mm) (*fig.* 6). Mais un troisième nœud apparaît alors : relais médian *Nmp*, qui, le plus souvent, prend la prépondérance édificatrice (*fig.* 7). La différenciation basifuge du nœud basopétalaire et celle basipète du nœud acropétalaire étant très faible (quelques microns), le relais médian assure à lui seul la vascularisation de presque tout l'espace internodal (*fig.* 8 et 9). Les cas sont très rares où, l'extension de ce relais étant tardive, il ne joue qu'un rôle restreint (*fig.* 10).

Ainsi, chez *C. umbellatum*, la trachéogenèse s'effectue au sein des pièces périanthaires, selon les mêmes modalités de *différenciation bidirectionnelle* que dans l'hypocotyle, les cotylédons et les premières phylles épicotylées, mais surtout, elle y *demeure simple* (nombre réduit des points nodaux, édification d'une première file continue avant l'apparition d'une seconde, et avant la différenciation de la nervation latérale). *Suffisamment lente* au début, elle se prête à l'observation des tout premiers stades. Cette trachéogenèse périanthaire nous a paru encore *plus tardive* que celle des premières feuilles épicotylées. Celles-ci mettent en place leurs premières trachéides, alors qu'elles mesurent 115 μ; les sépales le font lorsqu'ils atteignent l'ordre du millimètre.

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Fig. 1 : Les méristèmes floraux : S, sépales déjà distincts; P et E, ébauches des pétales et des étamines. — Fig. 2 : Le calice isolé; les stades de la trachéogenèse varient selon les sépales; pour l'un d'eux, $S_4$, les différenciations nodifuges issues du nœud acrosépalaire Na$S_4$ et du nœud basopétalaire Nb $S_4$ ne sont pas encore raccordées; pour $S_2$, $S_3$, $S_4$ la file vasculaire médiane est continue. $S_1$ non visible. Br, bractées. — Fig. 3 : Schéma localisateur de ces points nodaux *Nas* et *Nbs* dans les sépales. — Fig. 4 : Points nodaux basosépalaires pour $S_4$, Nb $S_4$ encore indépendant; pour $S_3$ et $S_5$ la première file de trachéides étant continue, apparition de la deuxième file en Nb $S_3$ et Nb $S_5$. — Fig. 5 : Centre du bouton qui a fourni le calice de la figure 2 : pétales (P) et étamines (E). Cordons procambiaux des pétales : pr, sans trace de lignification. — Fig. 6 : Mise en évidence d'un point nodal basopétalaire précoce (Nbp). — Fig. 7 : Schéma localisateur des points nodaux dans les pétales. Nap, nœud acropétalaire; Nmp, nœud mésopétalaire; Nbp, nœud basopétalaire. — Fig. 8 et 9 : Différents stades de l'édification vasculaire nodale aux dépens du relais médian dans un pétale. — Fig. 10 : Nœud mésopétalaire tardif; on remarque « l'avance » vers lui des branches nodifuges venues des nœuds extrêmes.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) P. GENSAC, *Rev. gén. Bot.*, 71, n° 837, février 1964.

(2) F. PELLISSIER, *Thèse ès sciences*, Paris, 1941 (Foulon édit.).

(3) N. VAUDOIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4268.

(4) N. VAUDOIS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1634.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N., Section C, Faculté des Sciences*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications du chondriome dans les cellules étiolées de l'*Euglena gracilis (*Klebs*). Note (*) de M^lle **Marcelle Lefort**, présentée par M. Roger Heim.

A l'obscurité et pendant les premières heures d'éclairement, les mitochondries de l'*Euglena gracilis* var. *bacillaris* subissent des modifications profondes qui coïncident avec la régression des chloroplastes. Ces observations posent le problème des relations morphologiques et biochimiques entre ces deux types d'organites.

Si le phénomène de l'étiolement chez l'*Euglena gracilis* a été soigneusement analysé au niveau des plastes [(1) à (5)], il apparaît curieusement qu'aucune modification n'a été signalée au niveau des autres organites cellulaires. Or, chez l'Euglène, nous avons pu observer que le chondriome subit des altérations au moins aussi étonnantes que celle des chloroplastes et que les deux types de modifications paraissent étroitement liés.

*Euglena gracilis* var. *bacillaris* lignée Z (8) a été cultivée à l'obscurité pendant six semaines, sur milieu minéral peptoné avec acétate, et maintenues, par repiquages successifs, en phase exponentielle de croissance.

Dans les cultures témoins à la *lumière* (2 000 lx, 12 h par jour) les Euglènes possèdent, dans la zone corticale de la cellule, des mitochondries typiques de 1 à 2 μ, arrondies, rarement allongées en chondriocontes, pourvues d'une matrice granuleuse et de cristæ transversaux peu nombreux.

Dans les cellules maintenues *six semaines à l'obscurité* et qui apparaissent dépigmentées à l'observation vitale, les électromicrographies révèlent un chondriome profondément modifié dont le développement anarchique paraît compenser la disparition des plastes fonctionnels. Par multiplication des éléments sans division, les mitochondries deviennent

### Explication des Planches.

Fixation tétroxyde d'osmium. Inclusion : Epon.

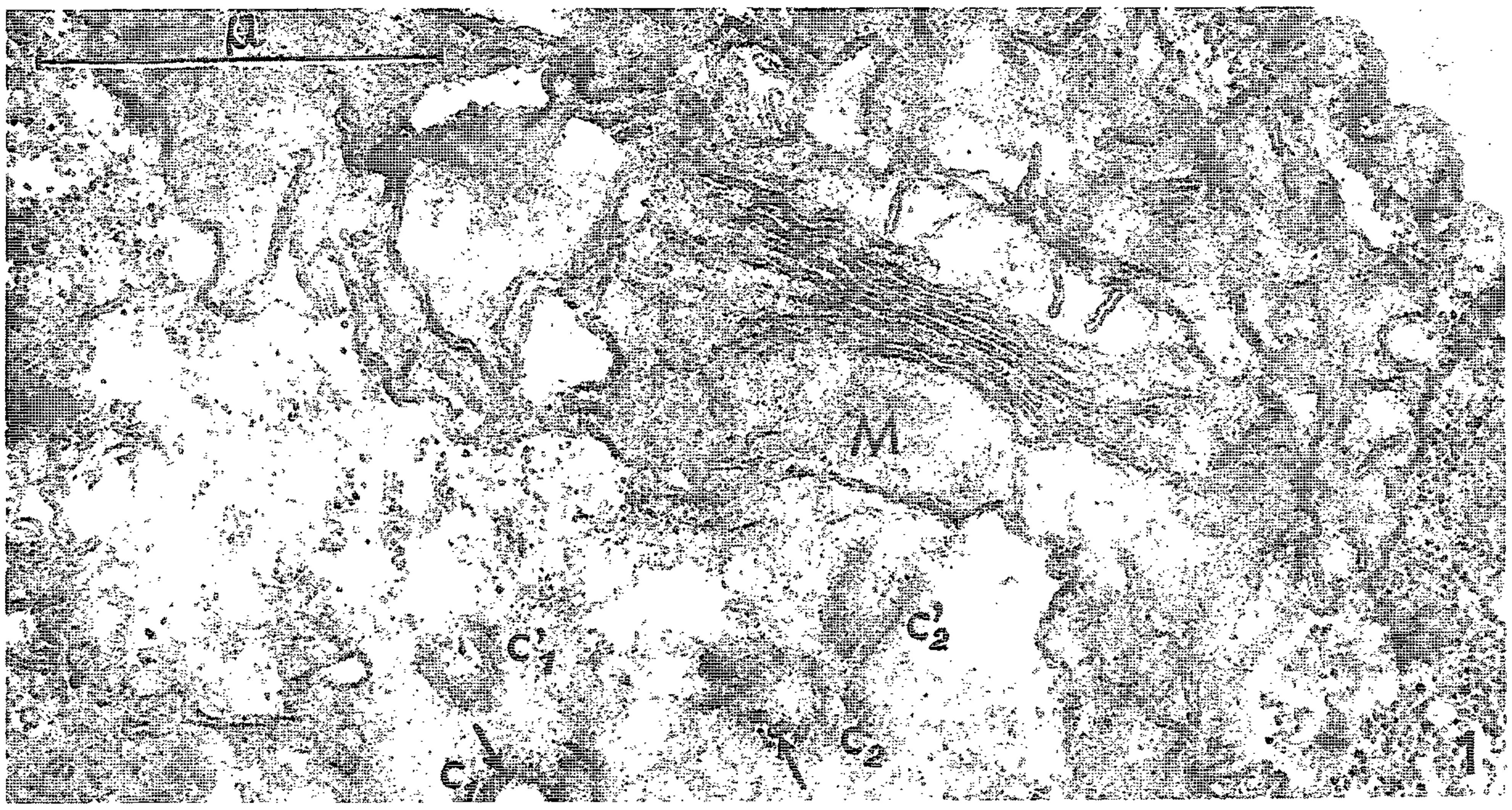
Fig. 1 (G × 42 000). — Obscurité. Dans une zone profonde du flagellé, on distingue en bas de la photographie la région centrosomienne en cours de duplication $C_1C'_1$, $C_2C'_2$ (remarquer les triplets du centrosome de droite). *M*, élément mitochondrial multilobé pourvu d'un faisceau de doubles membranes correspondant à des cristæ mitochondriaux profondément modifiés.

Fig. 2 (G × 42 000). — Obscurité. Dans la mitochondrie $M_1$, tandis que la région de gauche conserve des crêtes normales, dans la partie droite elles se sont allongées et enroulées sur elles-mêmes limitant une zone centrale non structurée. De même pour la mitochondrie $M_2$ où la modification est encore plus prononcée.

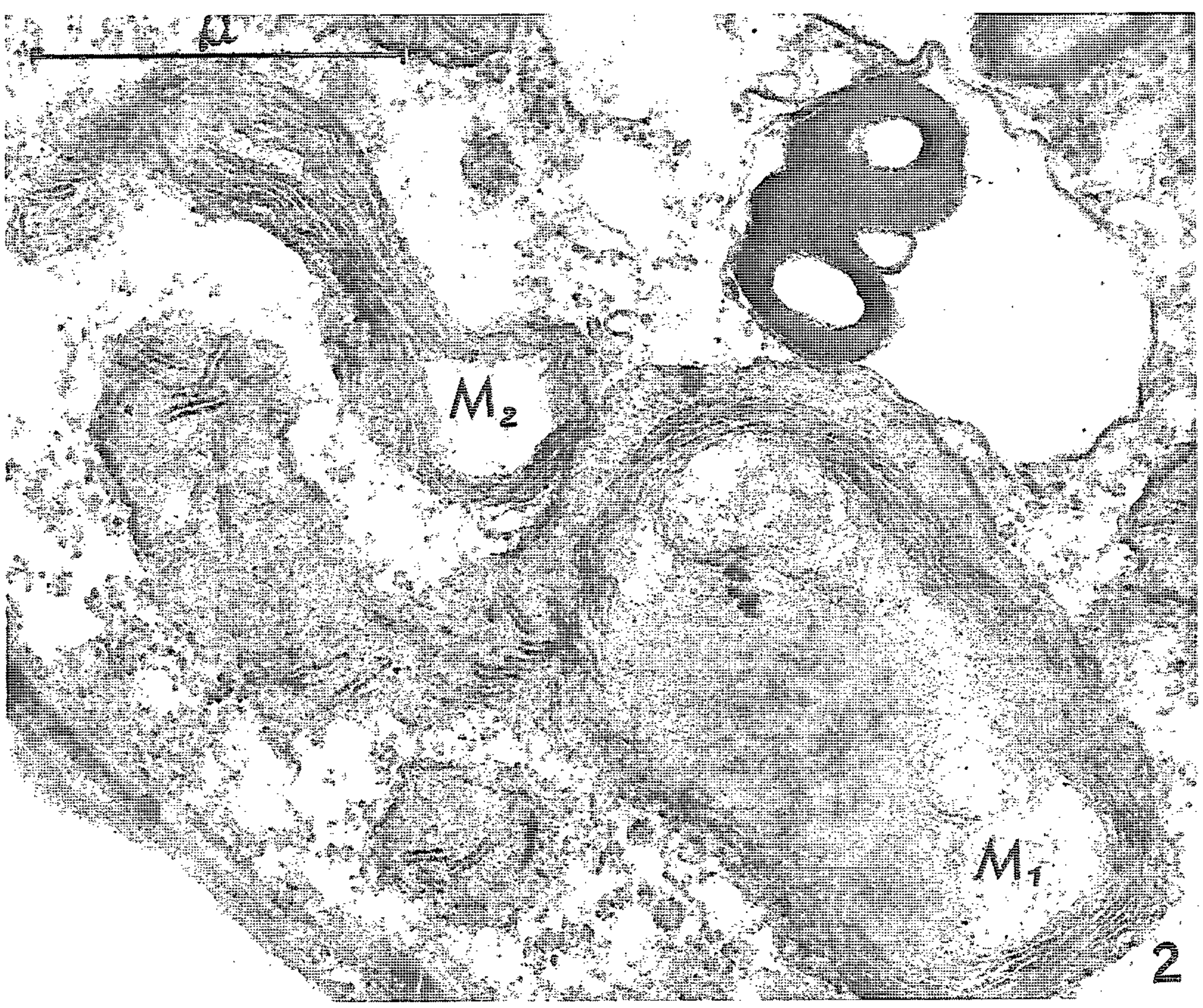
Fig. 3 (G × 36 000). — Obscurité. Encore deux types de mitochondries modifiées où les crêtes s'aplatissent contre la membrane, tandis que la matrice s'éclaircit.

Fig. 4 (G × 36 000). — Obscurité. Mitochondries avec nombreuses inclusions dont une volumineuse et très dense (*In*).

Fig. 5 (G × 30 000). — Obscurité. Région où se trouvent groupés les divers organites caractéristiques: $M_1$, mitochondrie à crêtes concentriques; $M_2$, mitochondries normales; *Mu*, glande mucifère; *My*, vacuole myélinique; remarquer la membrane simple comme les feuillets internes.

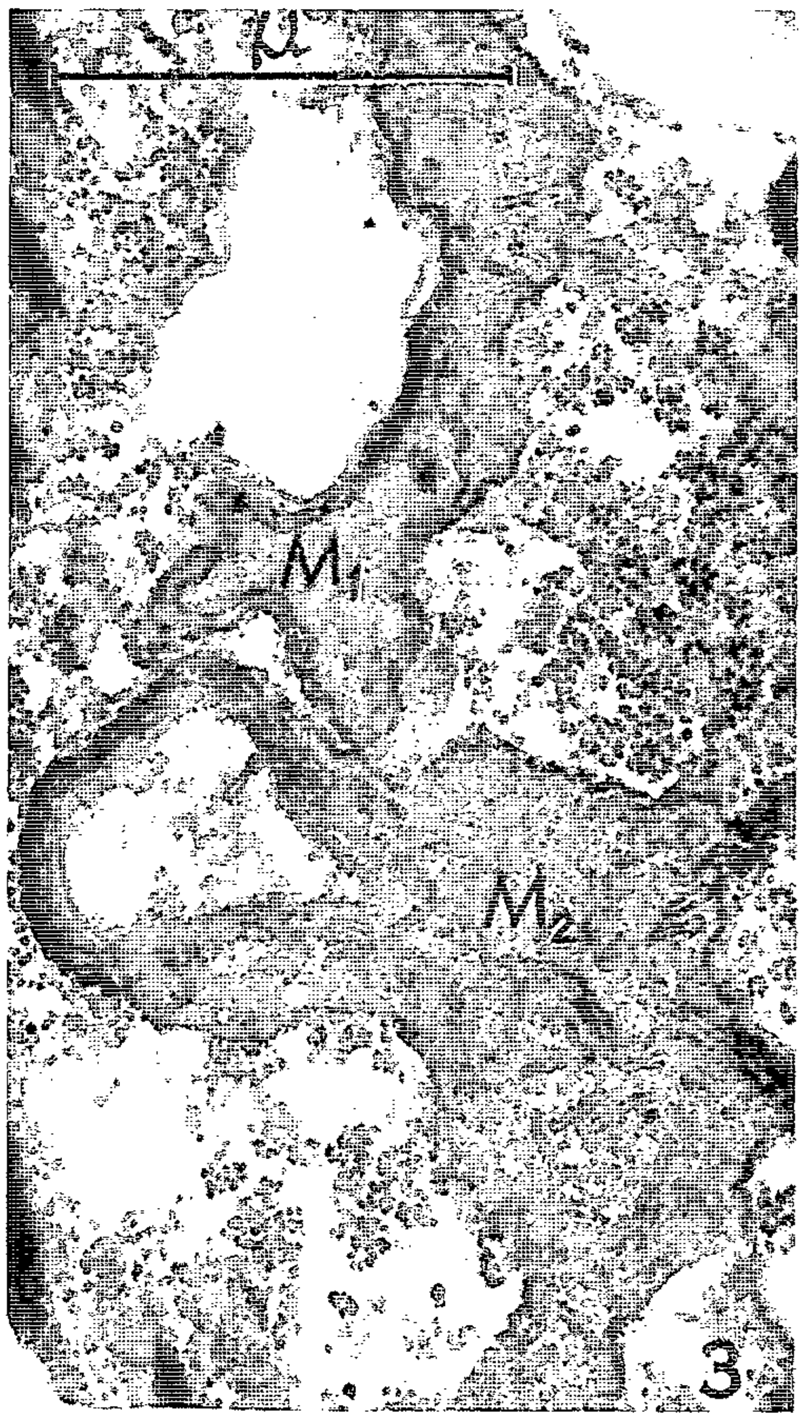


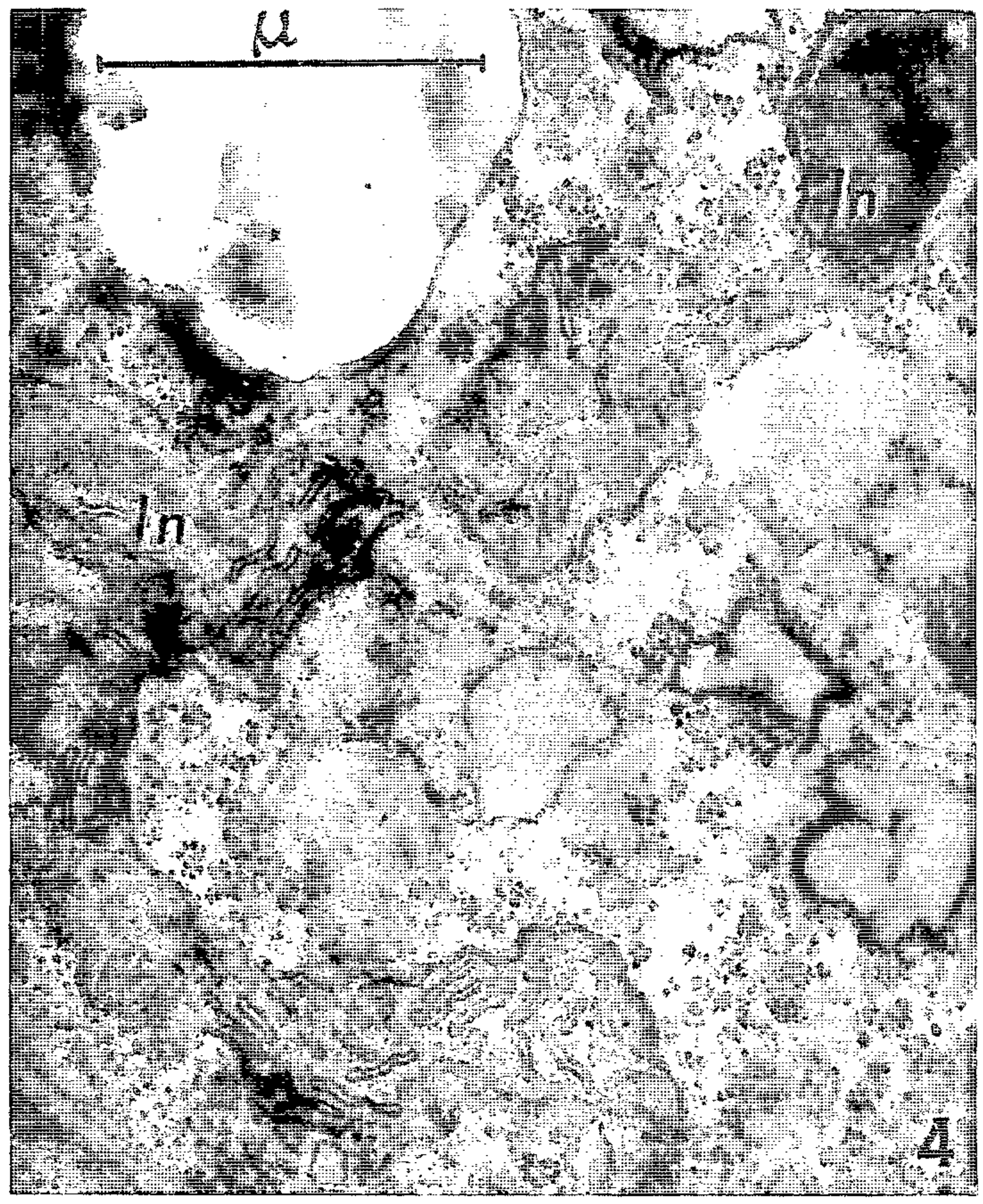

1

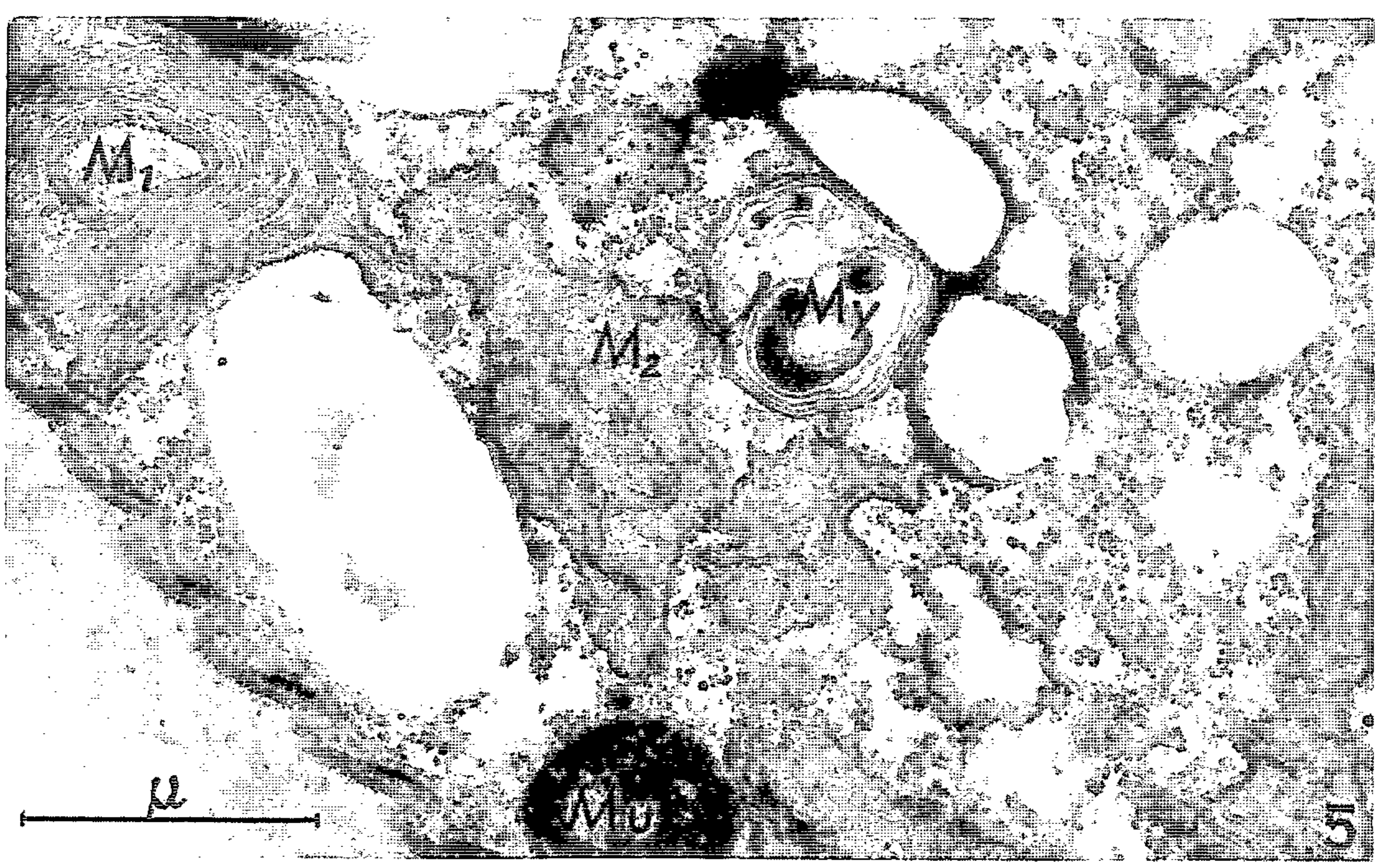


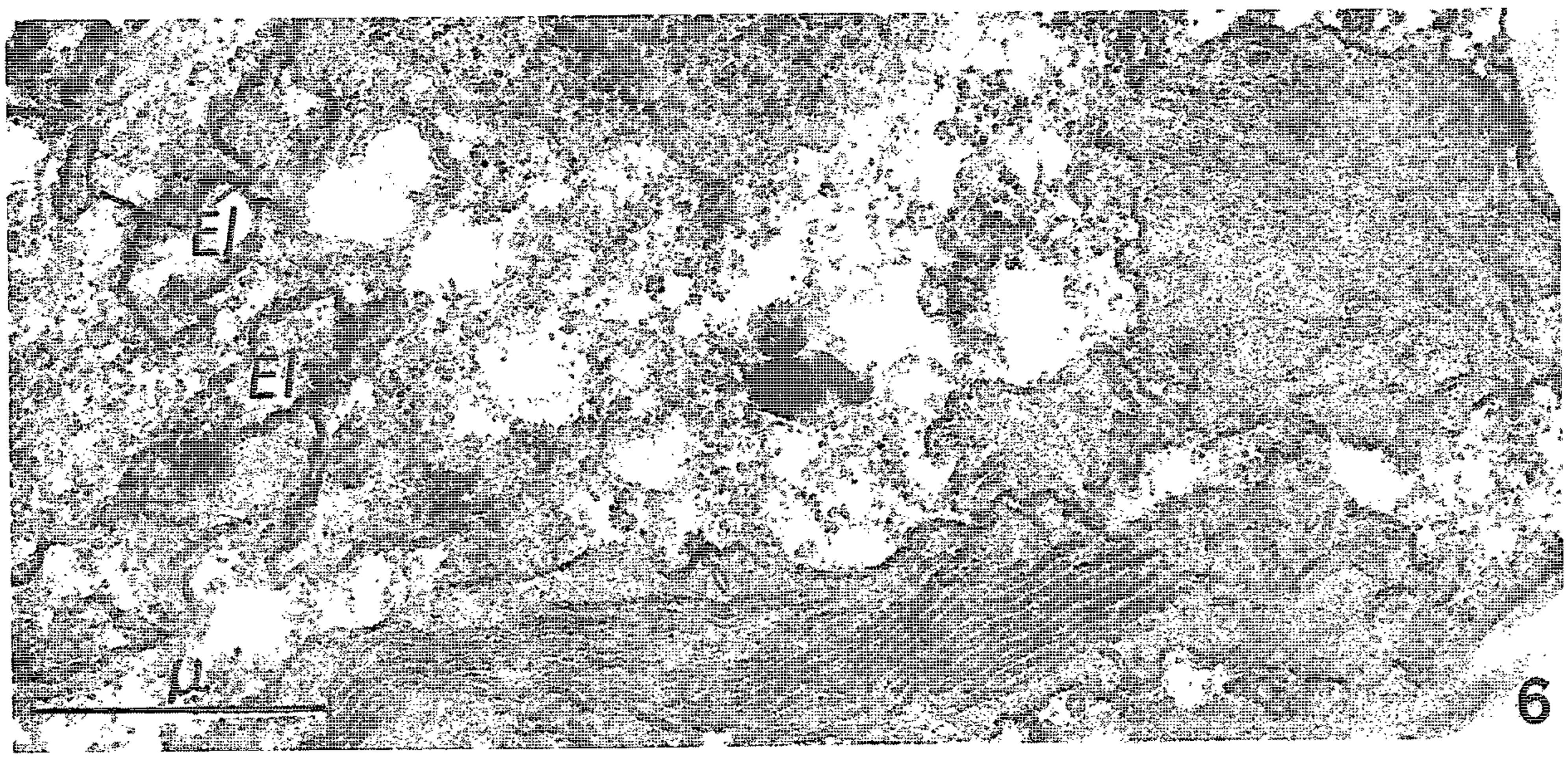

2

Planche II.

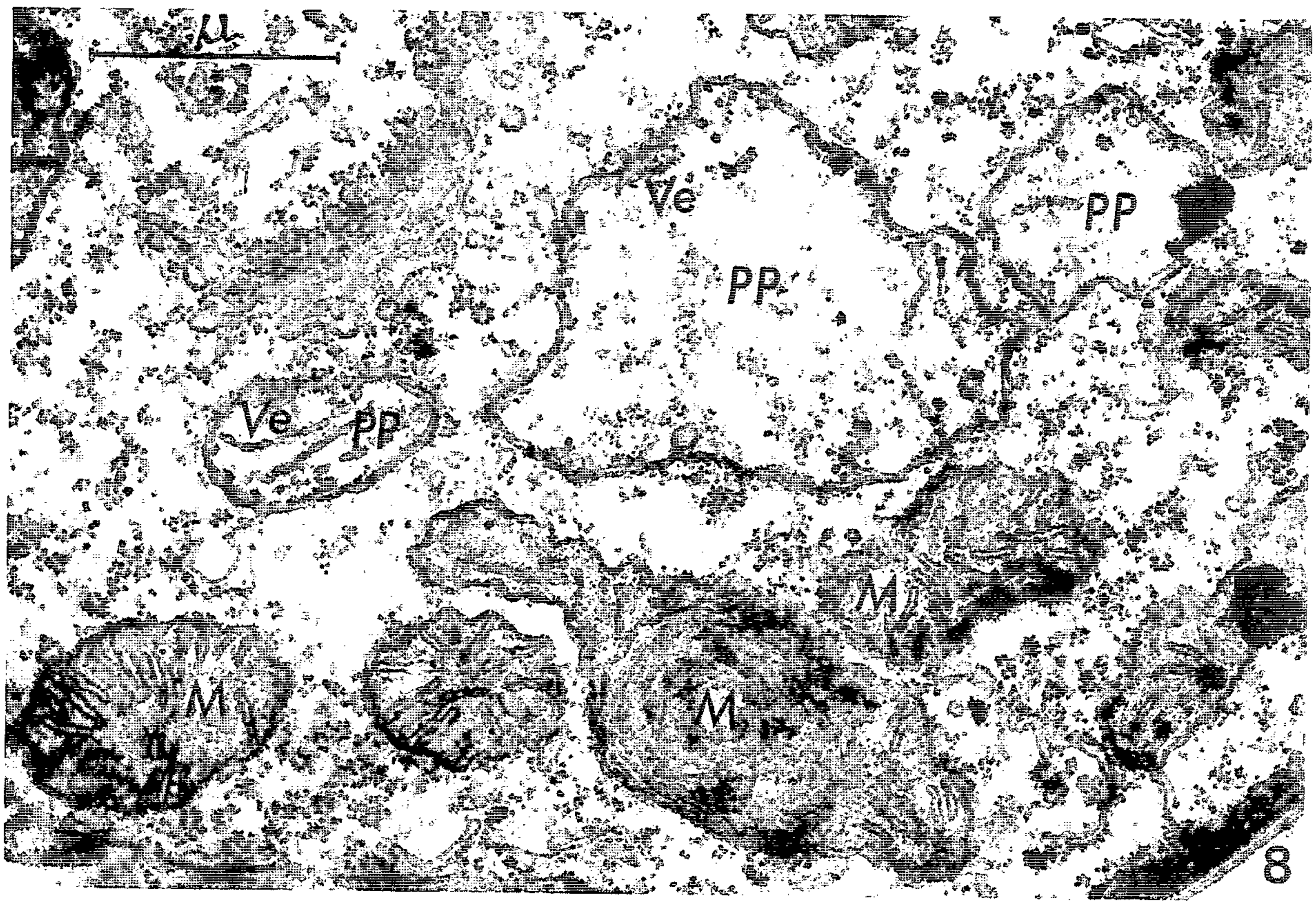



El
El
μ
6


M3
M2
El1
M4
El2
My
El
M1
μ
7


μ
Ve
PP
PP
Ve
PP
M
M
M
8

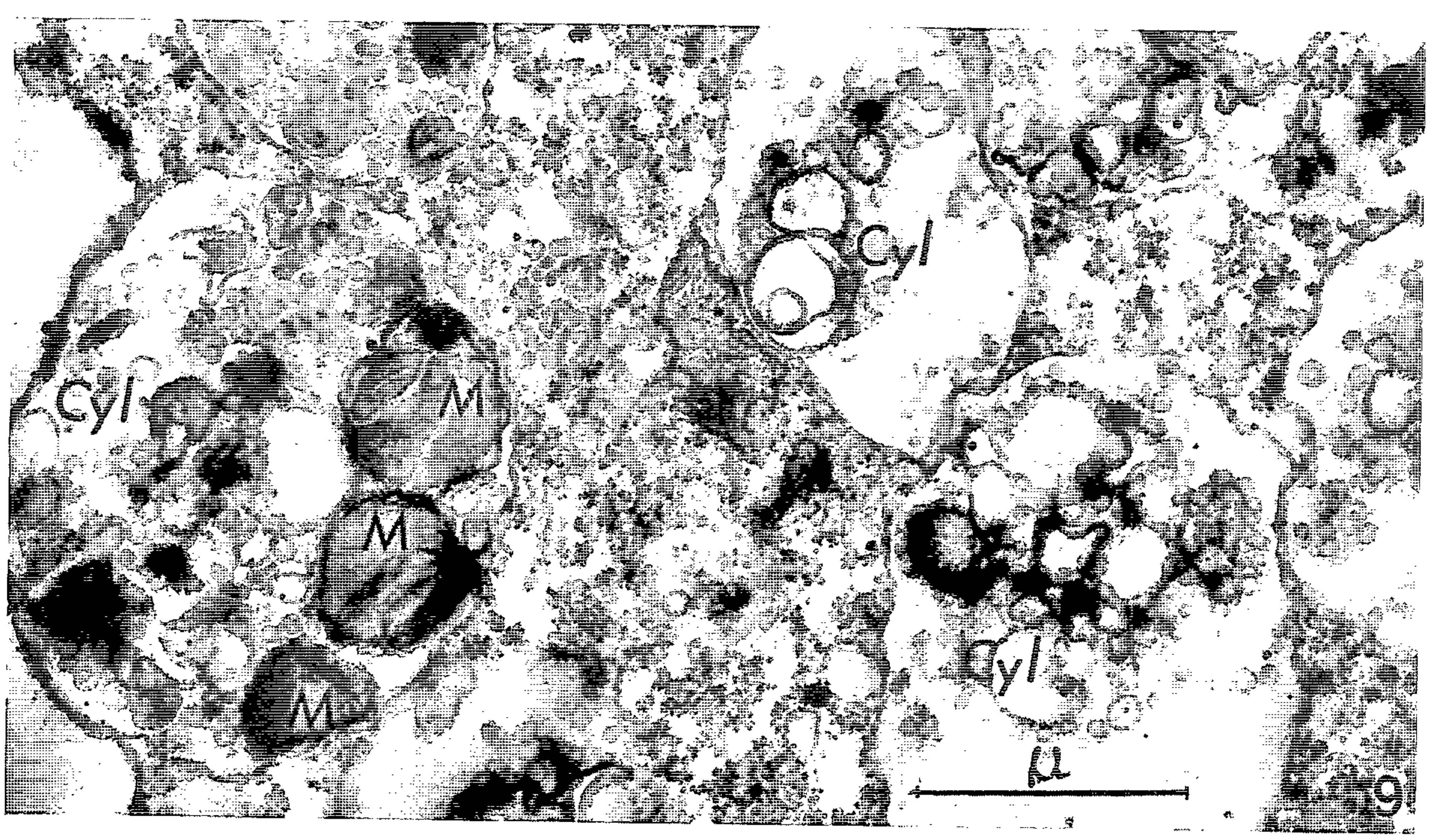

Cyl
Cyl
M
M
M
Cyl
μ
9

Fig. 6 (G × 30 000). — 2 000 lx, 3 h. Mitochondries avec faisceau de crêtes parallèles très étirées. Les couples de membranes gardent leur individualité. *El*, éléments à membrane double ou triple à contours incertains et de détermination douteuse.

Fig. 7 (G × 30 000). — 2 000 lx, 3 h. Chondriome fragmenté formé de nombreux éléments normaux $M_1$, $M_2$, $M_3$, $M_4$ et d'éléments indéterminés $El_1$, $El_2$ qui peuvent correspondre aux zones modifiées des mitochondries à l'obscurité. Comparer avec les figures 1 et 2.

Fig. 8 (G × 30 000). — 2 000 lx, 3 h. A côté des mitochondries plus ou moins normales, éléments *PP*, pourvus d'un triple feuillet d'une matrice claire contenant de très petites vésicules *Ve*, isolées ou alignées en chaînettes, qui peuvent correspondre à des proplastes.

Fig. 9 (G × 30 000). — 75 lx, 3 h. Vacuoles digestives ou cytolysomes *Cyl*, formés d'une membrane simple et renfermant outre de nombreuses vésicules de diamètre variable, des mitochondries *M* en voie de dégénérescence : image de l'autolyse des mitochondries ou des fragments non fonctionnels.

géantes, peuvent atteindre 8 à 10 μ et s'étendre sur toute la largeur, voire toute la longueur de la cellule (*fig.* 1). Digitées, ramifiées, leur infrastructure n'est pas moins extraordinaire que leur morphologie. Leurs crêtes nombreuses, étirées, apparaissent fréquemment groupées en faisceau, ou bien enroulées concentriquement (*fig.* 2 et 3). Associées par couples, elles ont tendance à s'accoler et à épouser plus étroitement la membrane mitochondriale, limitant parfois une aire de matrice claire (*fig.* 2).

On observe alors des organites qui ont plus ou moins perdu l'infrastructure classique des mitochondries. Si la détermination est encore possible là où subsistent quelques tubuli typiques (*fig.* 2 et 3), elle devient difficile sinon impossible dans d'autres cas. On rencontre aussi de nombreux éléments renfermant des inclusions de densité et d'importance variable (*In*, *fig.* 4). Nous supposons qu'elles correspondent à des substances accumulées et non métabolisées par la mitochondrie.

Enfin, dans ces cellules étiolées, on peut observer des éléments à structures lamellaires concentriques, pourvus d'une seule membrane (*My*, *fig.* 5); on les rencontre aussi dans les cellules normales : ils sont probablement assimilables à des figures myéliniques. On remarquera dans toutes ces images, à côté des mitochondries très modifiées, la présence d'autres mitochondries apparemment normales, ce qui nous amène à considérer le chondriome de ces Euglènes comme une population mixte d'éléments mitochondriaux. Par contre, nous n'avons pas pu mettre en évidence des structures comparables à des proplastes.

Dans ces mêmes cellules soumises pendant 3 h à 2 000 lx, le chondriome paraît déjà bien différent. Ses éléments (*fig.* 6), de taille encore respectable (5 μ), ne présentent plus l'enroulement caractéristique des crêtes mitochondriales à l'obscurité. Elles apparaissent ici, allongées, parallèles entre elles et au plus grand axe de l'organite. De très petits éléments inférieurs à 1 μ (*El* et *El*, *fig.* 6) aux contours difficiles à suivre et limitant une aire en tous points semblable au cytoplasme voisin, s'observent aussi à ce stade.

Ces éléments ($El_1$, *fig.* 7) sont parfois munis d'une couche périphérique à multiples feuillets; ils pourraient correspondre aux régions dépourvues de crêtes des mitochondries à l'obscurité (*fig.* 2 et 3) après fragmentation de ces dernières. On observe en effet maintenant de très nombreuses mitochondries de 1 à 2 μ (*fig.* 7) à structure interne normale.

Enfin, dans des clichés qui paraissent illustrer des stades plus avancés du reverdissement (*fig.* 8), on peut observer des organites à triple membrane de 1 à 2 μ (*PP. fig.* 8); ils sont pourvus d'une matrice claire au sein de laquelle se différencient de petites vésicules isolées (*Ve, fig.* 8) ou groupées en chaînettes; ils sont assimilables à des proplastes.

En soumettant des Euglènes étiolées à des intensités lumineuses et pendant des temps variables, nous avons pu saisir, en particulier sous faible intensité (75 lx, 3 h), les phénomènes d'autolyse qui aboutissent à la destruction d'une partie des mitochondries (*fig.* 9). Le cytoplasme est rempli de très nombreuses vésicules limitées par une membrane simple qui contiennent des mitochondries en voie de dégénérescence et que nous estimons correspondre aux « cytolysomes » ou vacuoles digestives décrits par Novikoff [6] dans certains tissus animaux.

Les phénomènes observés ici, au cours de l'étiolement et au début du reverdissement, posent plusieurs problèmes.

A partir d'éléments de 1 à 2 μ pourvus de crêtes dont la longueur n'excède pas 0,3 μ, le chondriome des Euglènes à l'obscurité se trouve constitué d'éléments gigantesques formés par croissance sans division des mitochondries. Dès la remise à la lumière, le phénomène inverse se produit, il y a fragmentation puis élimination des fragments non fonctionnels.

De plus, on constate pour la première fois chez un organisme chlorophyllien maintenu à l'obscurité, corrélativement à la disparition des plastes, un développement spectaculaire des mitochondries. Non seulement la taille et la diversité morphologique augmentent mais aussi la surface membranaire. Or on sait [7] que l'accroissement de l'activité respiratoire, pendant une phase donnée du développement, est toujours accompagnée de l'accroissement du chondriome. Nous avons pu vérifier, ainsi que nous le montrerons dans une prochaine communication, une augmentation des réactions de phosphorylation oxydative en l'absence de photosynthèse, ce qui revient à poser chez l'Euglène le problème des relations entre ces deux types de réaction.

La régression des chloroplastes des Euglènes à l'obscurité jusqu'à des structures indiscernables en microscopie électronique semble être un cas unique parmi tous les organismes chlorophylliens où les plastes étiolés subsistent habituellement sous la forme d'une double membrane et de quelques structures particulières (centre proplastidial). Il faudrait supposer que, chez l'Euglène, la différenciation des chloroplastes est régie par des mécanismes différents de ceux qui interviennent dans les autres organismes. On remarquera aussi que, s'il ne nous a pas été possible de distinguer

dans nos préparations à l'obscurité des structures assimilables à des proplastes, de nombreuses images suggèrent, au début du reverdissement, un parallélisme structural entre les mitochondries et les leucoplastes. Faut-il voir là une simple convergence morphologique ou poser de nouveau le problème de l'unicité du chondriome ?

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) M. DE DECKEN-GRENSON, *Arch. Biol. Belge*, 71, 1960, p. 3.
(2) S. EPSTEIN et J. SCHIFF, *J. Protozool.*, 8, n° 4, 1961, p. 427-432.
(3) A. GIBOR et S. GRANICK, *J. Protozool.*, 9, n°3, 1962, p. 327-334.
(4) E. PRINGSHEIM et R. HOVASSE, *New Phytol.*, 47, n° 1, 1942.
(5) K. SIEGESMUND, W. ROSEN et S. GAWLICK, *Amer. J. Bot.*, 49, 1962, p. 137-145.
(6) A. NOVIKOFF et E. ESSNER, *J. Cell Biol.*, 15, 1962, p. 140.
(7) Y. YOTSUYANAGI, *J. Ultrast. Res.*, 7, 1962, p. 121-140.
(8) Lignée fournie par Dr George, Cambridge, Angleterre.

*(Institut de Botanique, Orsay.)*

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude morphologique et cytologique de la formation du grain de pollen chez le* Stangeria paradoxa. Note (*) de M. **Jean-Claude Audran**, présentée par M. Roger Heim.

La formation du grain de pollen chez un spécimen de *Stangeria paradoxa* acclimaté au Portugal est précisée et datée. Les cellules sporogènes préméiotiques sont dissociées et riches en amidon. Dans les tétrades décussées ou isobilatérales, les microspores dépourvues de réserves amylacées sont séparées par des épaississements de nature callosique d'origine sporocytaire. Deux mitoses haploïdes transforment chaque microspore en un grain de pollen trinucléé.

L'origine du tissu sporogène chez *Stangeria paradoxa* a déjà fait l'objet de publications de la part de Lang (1) et de nous-même (2). Par ailleurs, Chamberlain (3) a étudié l'évolution du tube pollinique dans le nucelle; mais, à notre connaissance, la méiose et la transformation de la microspore en pollen n'avaient fait l'objet d'aucune étude.

Notre matériel provient d'un pied mâle de *Stangeria paradoxa* se développant en pleine terre dans le jardin botanique de la Faculté des Sciences de Lisbonne. Au mois d'août 1963, ce spécimen portait sept cônes mâles : nous en avons cueilli un le 11 août 1963 et quatre autres nous furent envoyés respectivement au cours des mois d'octobre et décembre 1963 et de janvier et février 1964. Des deux cônes laissés en place, l'un doit nous être envoyé en mars 1964, l'autre servira de témoin pour déterminer le moment de l'anthèse. Les cônes furent conservés en serre à la température de 25°, le pédoncule trempant dans l'eau.

Un peu avant la méiose, qui débute vers la mi-septembre, les cellules du tissu sporogène cessent d'être cohérentes. L'amidon fait alors sa première apparition, sous forme de petits granules peu nombreux, à l'un des pôles de la cellule-mère du grain de pollen (*fig.* 1, 1), tandis que le pôle opposé est occupé par le noyau (22 × 15 μ). Au cours de la prophase méiotique, les réserves amylacées augmentent considérablement atteignant leur teneur maximale à la diacinèse (*fig.* 1, 2) au cours de laquelle les grains d'amidon entourent uniformément la zone nucléaire centrale. La paroi originelle pecto-cellulosique de la cellule-mère est séparée du cytoplasme sporocytaire par une fine couche granuleuse de nature callosique (*fig.* 1, 3) présentant un ou deux épaississements situés généralement aux deux pôles de la cellule. A la télophase hétérotypique, alors que les grains d'amidon se groupent en position équatoriale (*fig.* 1, 4) apparaît, à partir de la couche callosique, un anneau médian à développement centripète (*fig.* 1, 4). La répartition désordonnée des grains d'amidon (*fig.* 1, 4) à l'équateur étranglé de la diade implique l'absence de toute plaque cellulaire entre les deux premiers noyaux formés. L'épaississement callosique annulaire interrompt sa fermeture pendant la mitose homéotypique pour la reprendre à la fin de la télophase de la deuxième

division (*fig.* 1, 5). Une fine plaque cellulaire sépare alors les noyaux de chaque couple. Deux nouveaux épaississements callosiques hémicirculaires apparaissent dans le plan de chaque plaque cellulaire néoformée (*fig.* 1, 5). Le schéma final de la tétrade est représenté figure 1, 6. Dans la tétrade, les microspores sécrètent leur exine, tandis que leur amidon disparaît (*fig.* 1, 7).

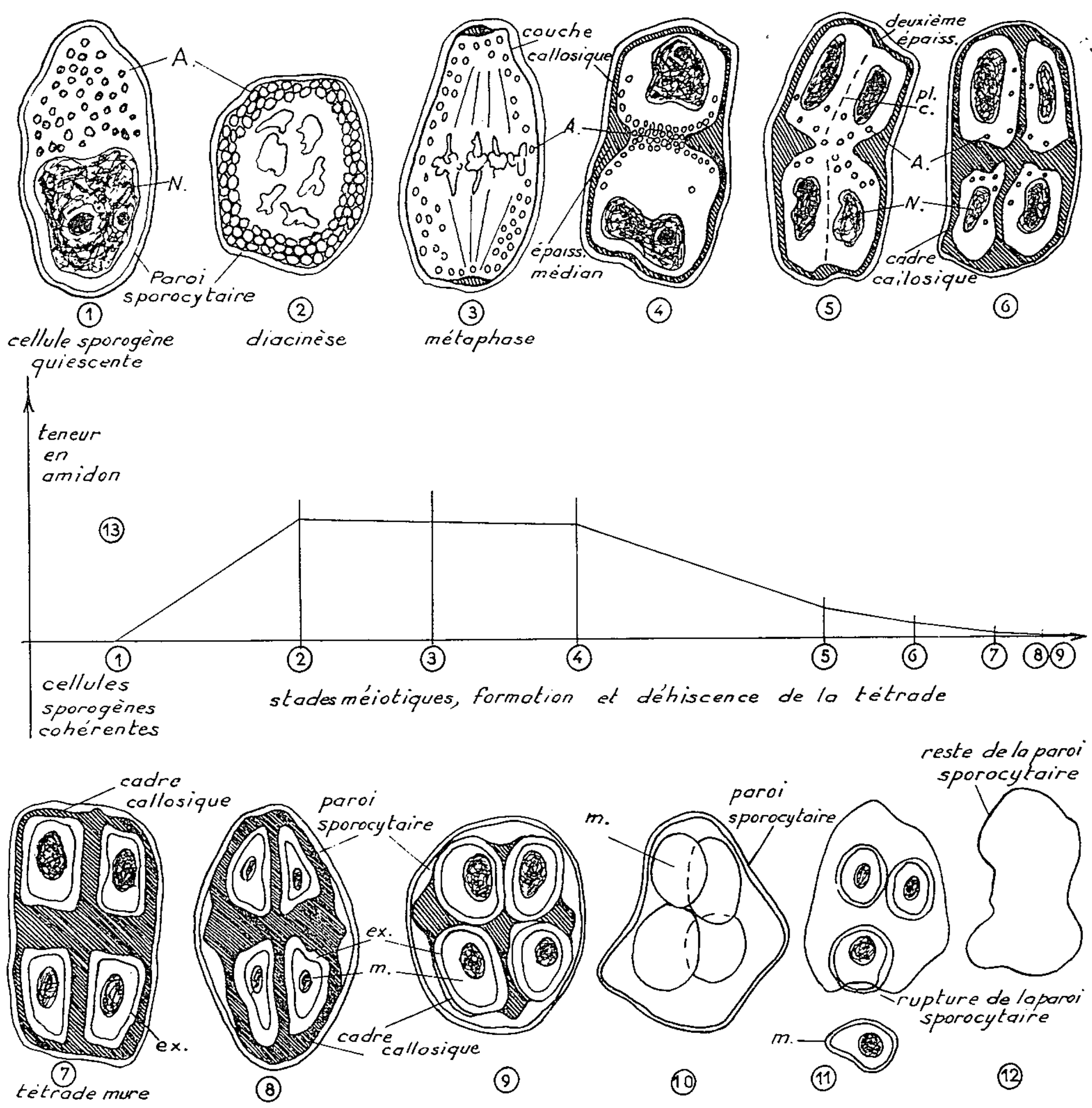



Fig. 1 (G × 1000). — 1 à 6 : Méiose et formation de la tétrade; 7 à 12 : Déhiscence de la tétrade; 13 : Variation de la teneur en amidon au cours de la méiose et de la déhiscence de la tétrade (les nombres cerclés placés en abscisse correspondent aux schémas 1 à 12).

b., basal; c., cellule; A., amidon; épaiss., épaississement; ex., exine; g., germinal; int., intermédiaire; m., microspore; n., noyau; p., pôle; proth., prothallien(ne); rep., reproducteur(trice); vég., végétatif(ve); v., vacuole.

La déhiscence de la tétrade (novembre-décembre) (*fig.* 1, 7 à 12) débute par une disparition progressive du cadre callosique. Les tétraspores étant alors libres à l'intérieur de la membrane sporocytaire pecto-cellulosique, leur libération dans la lumière du sac pollinique résulte de la rupture de la paroi sporocytaire. Les microspores (23 × 15 μ), dépourvues d'amidon,

présentent un côté aplati, future base du grain de pollen, dû à leur ancien groupement dans la tétrade (*fig.* 2, 2). Le noyau occupe le centre de cette cellule. Le cytoplasme est parsemé de nombreuses petites vacuoles.

Nous allons d'abord décrire l'évolution nucléaire qui nous permettra de dater le développement concomitant des autres constituants cellulaires. La première mitose (*fig.* 2, 1), produisant la cellule intermédiaire et la cellule prothallienne, se déroule dans le tiers inférieur de la micro-

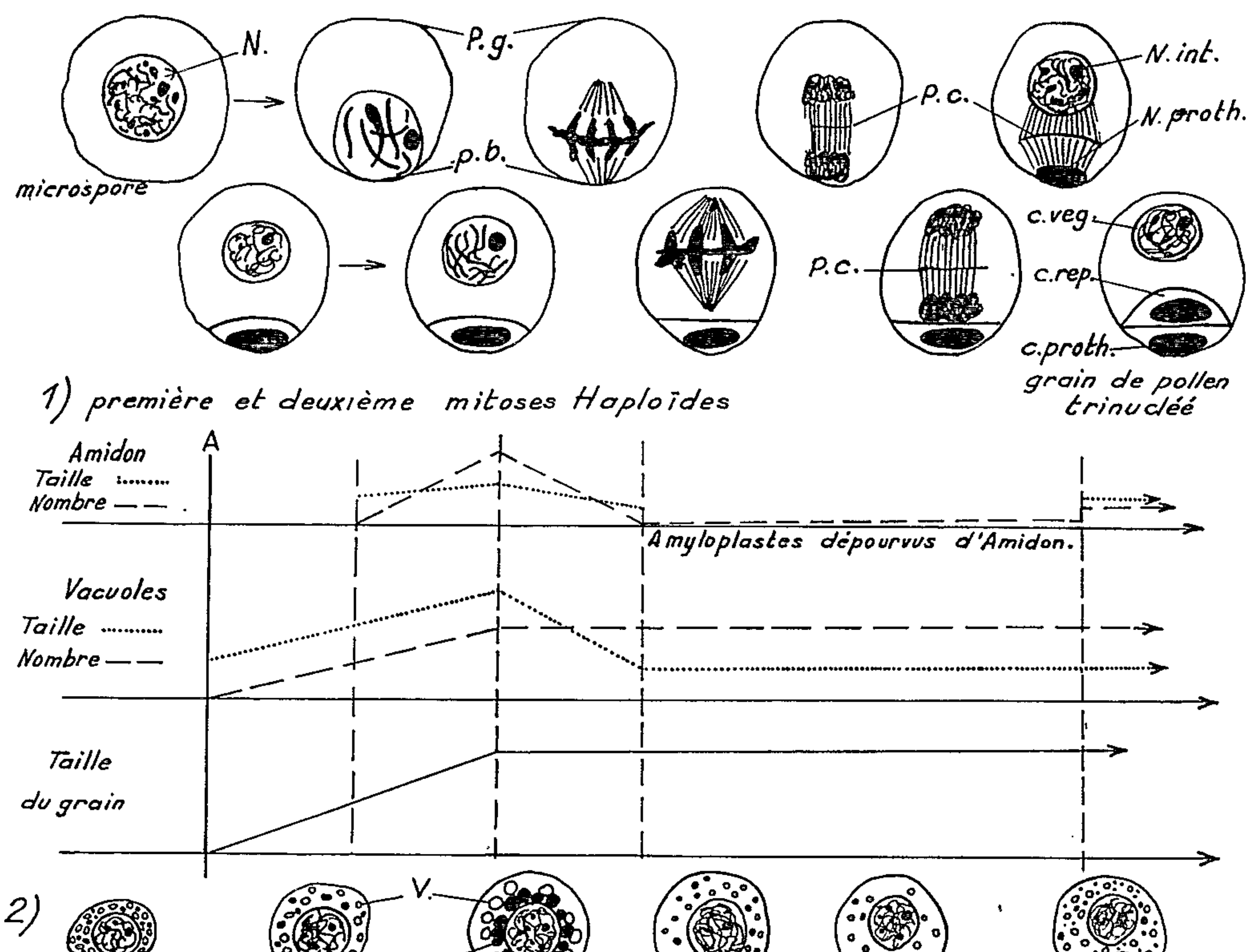



Fig. 2 (G × 850). — 1 : Évolution nucléaire;
2 : Évolution de la taille de la microspore et de certains constituants cellulaires au cours de la formation du grain de pollen.

spore. Avant d'entrer en prophase, le noyau de la méiospore gagne la région basale venant le plus souvent en contact avec la paroi microsporale (*fig.* 2, 1). Les deux noyaux issus de cette division sont initialement de taille égale, mais rapidement, avant même l'achèvement de la cytodiérèse, le noyau intermédiaire grossit jusqu'à atteindre un volume double de celui du noyau prothallien. Ce dernier, lenticulaire et de structure homogénéisée, est plaqué contre la paroi basale de la microspore (*fig.* 2, 1). La deuxième division se déroule au centre de la cellule intermédiaire, aussitôt après la première mitose, comme le prouve l'observation simultanée des différentes phases de ces deux divisions dans un même microsporange. La cellule reproductrice, dont le noyau présente les mêmes

caractéristiques que le noyau prothallien, est plaquée contre la cellule prothallienne. Par ailleurs, nous constatons que (*fig.* 2, 2) : 1° les microspores atteignent leur taille finale (38 μ) avant de subir les deux mitoses haploïdes; 2° au cours de leur croissance, elles deviennent sphériques et conservent cet aspect jusqu'à la formation du grain de pollen; 3° les vacuoles augmentent en taille et en nombre pendant la croissance de la microspore; 4° les mitoses sont précédées par une réduction durable de la taille des vacuoles; 5° au moment où les microspores deviennent sphériques, les grains d'amidon, qui faisaient défaut depuis la formation de l'exine de la tétraspore, réapparaissent; ils augmentent en taille et en nombre, puis régressent totalement avant le déroulement des deux mitoses haploïdes et ne se reforment, sous l'aspect de petits granules, que dans la cellule végétative du pollen trinucléé.

*En conclusion*, soulignons l'intérêt de deux points particuliers se dégageant de notre étude. L'amidon présent au cours de la méiose (*fig.* 1, 13), puis pendant l'accroissement de la microspore et dans la cellule végétative du pollen trinucléé (*fig.* 2, 2) fait défaut dans le tissu sporogène cohérent (*fig.* 1, 13), dans les microspores encore associées (*fig.* 1, 13), enfin dans la microspore au cours des deux mitoses haploïdes (*fig.* 2, 2). Nous constatons simplement les variations de ces réserves amylacées sans pouvoir encore les relier à d'autres phénomènes cytologiques. Par ailleurs, on sait l'importance systématique accordée aux divers types de cloisonnements lors de la formation des microspores. Or, chez *Stangeria paradoxa* au moins, le sporocyte ébauche un cloisonnement en diaphragme (*fig.* 1, 4) au stade de la diade et ce n'est qu'à l'issue de la télophase homéotypique que s'isolent définitivement les quatre microspores. Ainsi ce mode de cloisonnement se présente-t-il comme un compromis entre les types « successifs » et « simultanés ».

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) *Annals of Botany*, 11, 1897, p. 421-438.
(2) *Annales de l'A.R.E.R.S.*, 2, 1963-1964, p. 76-83.
(3) *The Botanical Gazette*, 61, 1916, p. 353-375.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Reims, 3, rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.*)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE VÉGÉTALE. — *Cavitation intra-cellulaire provoquée par des ultrasons dans un tissu végétal.* Note (*) de M. **Robert Pfirsch**, présentée par M. Roger Heim.

Il a été possible de faire apparaître par ultrasons des bulles gazeuses dans les cellules d'une mousse. Ce résultat est lié à une concentration locale d'énergie et favorisé par une lésion de membrane avant irradiation.

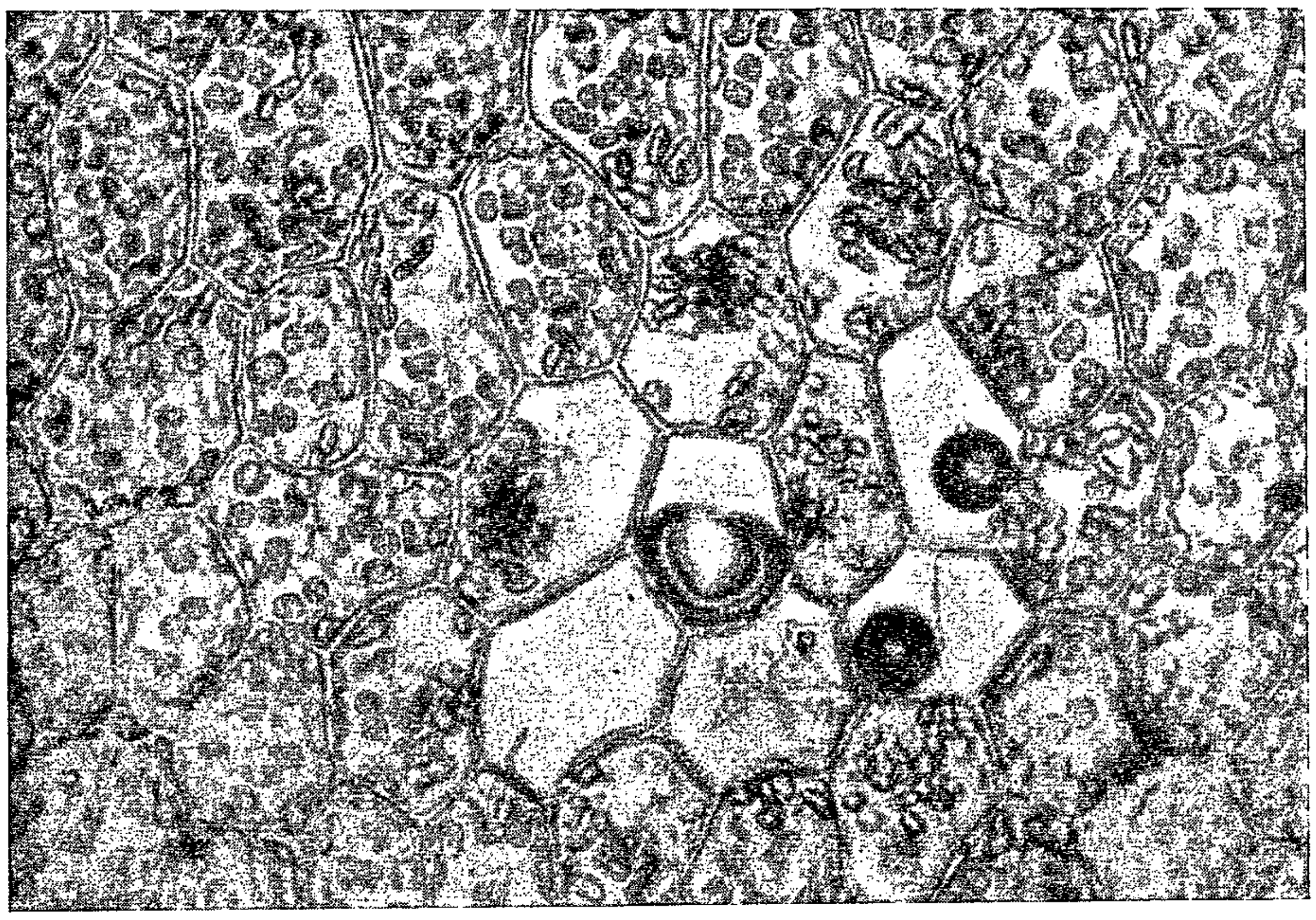
Il est généralement admis que la cavitation, dans des tissus irradiés par ultrasons, ne peut prendre naissance à l'intérieur des cellules [(1) à (3)]; on explique cette impossibilité par deux raisons : 1° l'observation montre que la cavitation ne peut être déclenchée dans des espaces restreints (tube capillaire ou espace entre lame et lamelle); 2° l'entrée en cavitation est plus difficile dans un liquide dont la viscosité est voisine de celle du cytoplasme. Effectivement, utilisant des énergies ultrasonores de 1 à 3 W/cm$^2$, nous n'avons jamais observé l'apparition de bulles gazeuses dans des cellules végétales. Par contre, en utilisant des énergies plus importantes, de l'ordre de 6 W/cm$^2$, nous avons réussi à mettre en évidence une pseudo-cavitation intra-cellulaire.

Le montage réalisé est le suivant : une lame en verre de 80 mm de long, 30 mm de large et épaisse de 5 mm est disposée sur la platine du microscope de façon telle qu'une de ses extrémités s'insère sur une longueur de 10 mm sous l'objectif. Sur l'autre extrémité de cette lame repose horizontalement le quartz du générateur. Le contact verre-quartz est assuré par un film d'huile sur une surface de 13,5 cm$^2$. Par mesure thermique nous avons comparé l'énergie ultrasonore au niveau du quartz et l'énergie disponible au niveau de la fraction de lame se trouvant sous l'objectif. Les valeurs relevées en ces deux points sont très comparables et permettent de conclure à une bonne transmission de la vibration de la source au lieu d'observation.

Dans les expériences qui suivent nous utilisons la fréquence de 1 Mc/s. L'objet étudié est une feuille de mousse : *Mnium affine*. Une telle feuille est disposée sur la lame en verre, dans une goutte d'eau, sous le champ de l'objectif et recouverte d'une lamelle couvre-objet; avant l'expérience on s'assure de l'absence de bulles gazeuses dans la préparation. Après un temps d'irradiation de l'ordre de la minute on observe un ou plusieurs groupes de cellules détruites. L'action est très rapide, elle a une allure explosive. Le type des perturbations produites, cellules à contenu émulsionné, membranes déchirées, cellules vidées, est comparable à celui produit par l'intermédiaire d'une bulle de cavitation.

Par des interruptions successives de l'irradiation, il est possible d'étaler dans le temps ce processus de destruction. Si l'on réussit à arrêter l'irradiation dès le premier signe d'une perturbation, on constate qu'une seule

cellule est touchée. Par la suite, l'action s'étend en rayonnant à des cellules voisines. Dans la première cellule perturbée on peut distinguer la présence d'une bulle gazeuse, de diamètre très variable selon le moment de l'interruption. La position intra-cellulaire de la bulle est certaine : dans des cas favorables on peut voir une cellule dont le contenu émulsionné s'échappe de la cellule à mesure que le diamètre de la bulle croît, finalement cette bulle s'échappe à son tour et une cellule dont le contenu est remplacé par de l'eau reste en place. L'action de cette première bulle gazeuse peut s'étendre à une ou plusieurs cellules voisines et y provoquer des mouvements



Lésions cellulaires d'une feuille de *Mnium* consécutives à la cavitation intra-cellulaire.

tourbillonnaires intenses aboutissant à l'émulsion; de nouvelles bulles gazeuses naissent dans ces cellules perturbées et la cascade de destruction se poursuit selon le même mécanisme (*fig.* 1).

Finalement, même lorsque le temps d'irradiation est prolongé, les perturbations s'arrêtent et la plage de cellules détruites ne comporte guère plus de 10 à 15 cellules.

En reprenant de nombreuses fois cette expérience, nous avons remarqué que ces destructions cellulaires se produisent très irrégulièrement : parmi des feuilles de *Mnium*, d'âge et de tailles comparables, prélevées sur un même rameau, certaines présentent après quelques minutes de traitement une dizaine de plages de cellules détruites, nettement séparées les unes des autres, réparties apparemment au hasard sur la surface de la feuille. D'autres feuilles ne présentent qu'une seule ou deux zones lésées (c'est le cas le plus fréquent), d'autres enfin restent insensibles à l'action de la vibration.

Nous supposons que le type de lésion observé est consécutif à une altération primaire (en particulier lésion de membrane). En manipulant avec beaucoup de précautions des feuilles au moment du prélèvement, du lavage et du montage entre lames, nous constatons que le plus souvent le type de perturbation décrit ne se produit pas. Si nous créons, sur une feuille ainsi manipulée, une lésion au niveau d'une cellule (déchirure de la membrane à l'aide d'une tige en verre finement effilée), nous voyons apparaître une bulle active dans cette cellule au moment de l'irradiation. Ensuite les perturbations s'étendent aux cellules voisines comme dans les cas précédemment décrits.

La feuille de *Mnium*, traitée entre lame et lamelle n'est pas soumise à un champ ultrasonore homogène; un système d'ondes stationnaires, très irrégulier en raison des nombreuses réflexions, se développe. En ajoutant à l'eau retenue entre les lames en verre des particules de petite dimension (par exemple une poudre abrasive) on observe la répartition de ces particules en petits groupes disposés selon la localisation des nœuds et ventres de pression. Nous savons qu'en cas de cavitation normale les bulles gazeuses naissent au niveau des ventres de pression, il paraît donc vraisemblable que, dans les expériences citées, un effet local est en rapport avec la répartition des ondes stationnaires établies au niveau de la feuille de *Mnium*, l'emplacement d'un ventre de pression favorisant la libération d'une bulle gazeuse.

Nous avons vu que la première bulle gazeuse qui est à l'origine d'une plage de cellules détruites naît dans la cellule. Si, à un stade plus avancé, nous observons un groupe de cellules détruites, nous constatons que dans ces cellules de nouvelles bulles gazeuses peuvent apparaître, à condition qu'elles voisinent avec des cellules saines; la bulle gazeuse apparaît toujours au niveau de la cloison transversale qui sépare la cellule perturbée et la cellule saine. Par contre, dans une cellule vidée, entourée de toute part de cellules détruites, nous ne voyons jamais naître de bulles gazeuses.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) A. Dognon, *Les ultrasons et leurs applications*, Presses Universitaires, Paris, 1953.
(2) B. Rajewsky, O. Hug et R. Pape, *Z. Naturf.*, 9, 1954, p. 10.
(3) W. Beier, E. Dorner et O. Lukas, *Archiv für physikalische Therapie*, 6, 1954, p. 150.
(4) R. Pfirsch, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1962.

(*Institut de Botanique,*
*7, rue de l'Université, Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de quelques purines substituées sur la levée de dominance entre frondes filles formées au cours de la germination des turions de la* Spirodela polyrrhiza *Schleid.* Note (*)
de M. **Jean Guern**, Mmes **Noémi Guern** et **Françoise Trapy**,
présentée par M. Lucien Plantefol.

Il existe une correspondance étroite entre l'action de diverses purines substituées sur le développement des cultures de tissus de moelle de Tabac et sur la levée de dominance entre frondes filles formées au cours de la germination des turions de la *Spirodela polyrrhiza*. Les substances capables de provoquer cette levée de dominance entraînent une réduction de la teneur des frondes en pigments chlorophylliens et anthocyaniques.

La kinétine ou 6-furfurylaminopurine exerce une puissante action régulatrice sur la germination des turions de *Spirodela polyrrhiza* en permettant le développement simultané des deux ébauches de frondes filles c'est-à-dire en levant l'inhibition exercée par l'une des frondes sur sa fronde sœur [2]. Nous nous sommes proposés de voir dans quelle mesure cette réaction de morphogenèse pouvait servir à caractériser les substances synthétiques ou naturelles capables d'exercer une action comparable à celle de la kinétine. Ce programme de recherches a été exploité dans plusieurs directions; seuls les résultats concernant l'un des aspects de la spécificité de cette réaction seront envisagés ici.

A la suite de la découverte de la kinétine, un grand nombre d'analogues de cette substance ont été synthétisés; certains d'entre eux ont révélé une activité comparable à celle de la kinétine sur le développement des tissus de moelle de Tabac [3]. Citons plus particulièrement les travaux de Hillman [3] qui a montré que la 6-furfurylaminopurine et la 6-benzylaminopurine stimulent la croissance des frondes de *Lemna minor* à l'obscurité. Plus récemment, Beauchesne et Goutarel [1] ont étudié l'activité d'une série de purines diversement substituées par le radical γ, γ-diméthylallyl. Il semblait intéressant d'effectuer l'étude de ces mêmes substances en utilisant un essai biologique totalement différent.

M. G. Beauchesne nous a permis d'étudier les activités des substances suivantes : 6-hydroxy-2-(γ, γ-diméthylallylamino)-purine (substance A); 6-(γ, γ-diméthylallylamino)-purine (substance B); 6-(γ, γ-diméthylallylamino)-3-(γ, γ-diméthylallyl)-purine (substance C); bis-6-(γ, γ-diméthylallylamino)-purine (substance D). A titre de comparaison, les actions de la 6-furfurylaminopurine, de la 6-benzylaminopurine et de l'adénine ont été éprouvées.

1. *Action des substances étudiées sur la levée de dominance.* — Une série d'expériences préliminaires a permis de montrer que parmi les substances étudiées, seules les adénines substituées sont capables d'exercer une action comparable à celle de la kinétine; la substance A et l'adénine sont totale-

ment inactives. Notre attention s'est alors portée sur les substances B, C et D qui présentent une activité semblable à celle de la kinétine. Les résultats obtenus dans une deuxième série d'expériences sont résumés par la figure 1. La kinétine exerce une très forte action sur la levée de dominance, puisqu'à la concentration de $10^{-6}$ M tous les turions ont germé en formant les deux frondes filles. Les concentrations élevées ($10^{-5}$ M et $3,3.10^{-5}$ M) provoquent par contre une réduction apparente du pourcentage de levées de dominance. Ceci est lié au fait qu'à ces concentrations la kinétine inhibe fortement la croissance des frondes; l'inhibition est totale à la concentration de $3,3.10^{-5}$ M. Les courbes représentatives des activités de la 6-benzylaminopurine et de la substance B sont tout à fait semblables

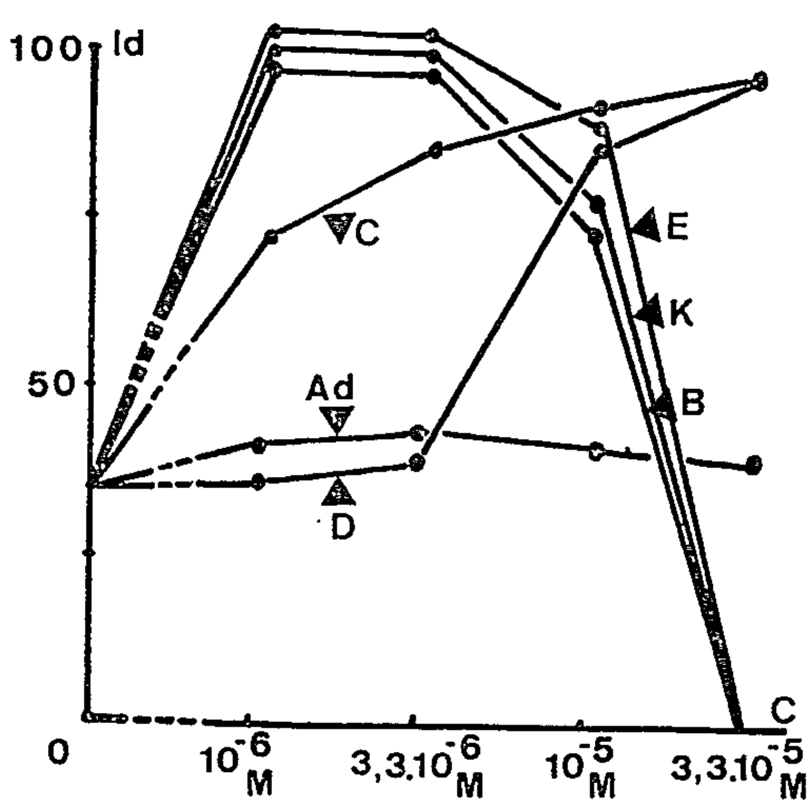
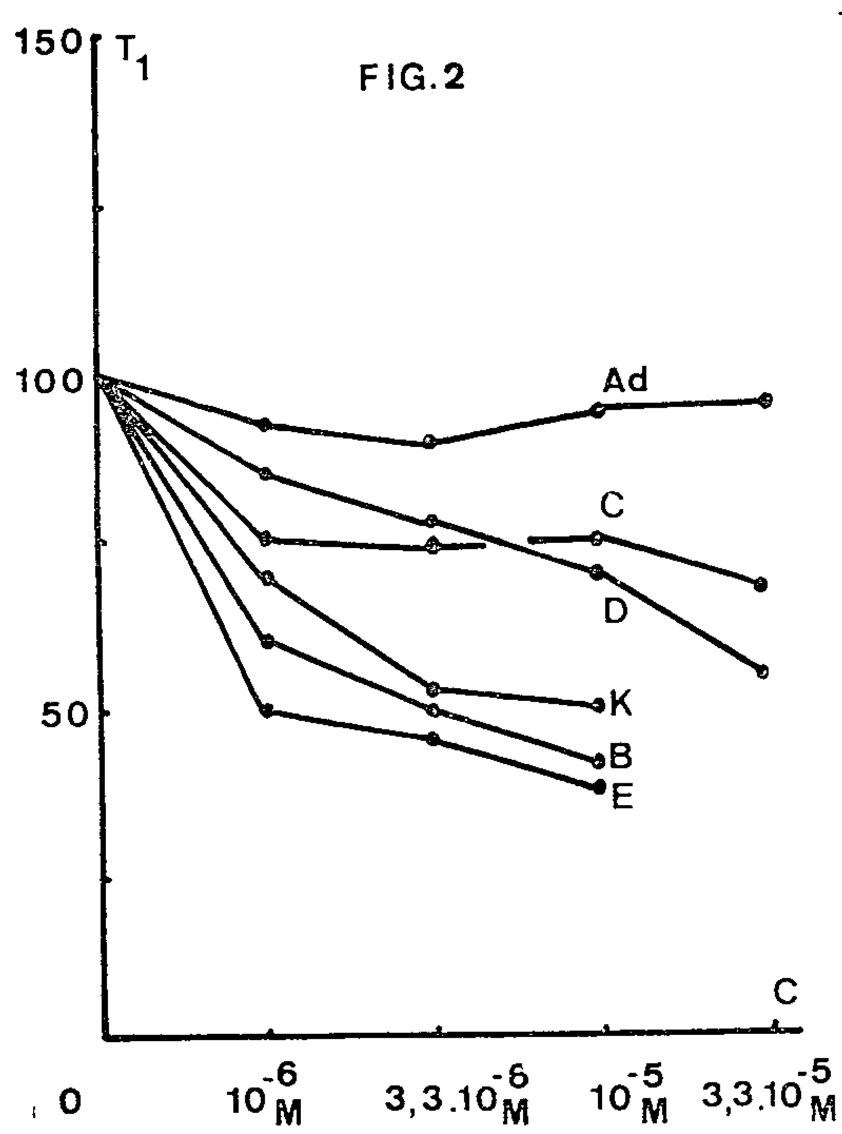



Fig. 1. — Action de diverses purines substituées sur la levée de dominance entre frondes formées au cours de la germination des turions de *Spirodela polyrrhiza*. En ordonnées : pourcentage de levées de dominance (*ld*). En abscisses : concentrations (C). Ad., adénine; B, 6-(γ, γ-diméthylallylamino)-purine; C, 6-(γ, γ-diméthylallylamino)-3-(γ, γ-diméthylallyl)-purine; D, bis-6-(γ, γ-diméthylallylamino)-purine; E, 6-benzylaminopurine; K, 6-furfurylaminopurine.

à celle correspondant à la kinétine. La substance C (adénine substituée en positions 3 et 6), moins active que les substances précédentes aux faibles concentrations, ne manifeste pas de toxicité aux concentrations plus élevées. Seules les concentrations élevées de substance D ($10^{-5}$ M et $3,3.10^{-5}$ M) sont capables de provoquer la levée de dominance sans toutefois manifester de toxicité.

Parmi les substances étudiées, seules celles qui stimulent le développement des cultures de tissus de moelle de Tabac sont capables de lever la dominance entre frondes filles formées au cours de la germination des turions de *Spirodela polyrrhiza*. Les adénines disubstituées sont cependant moins actives que les monosubstituées. Ces résultats confirment donc ceux qui ont été obtenus par les auteurs qui ont étudié l'activité des purines substituées par le radical γ, γ-diméthylallyl [(1), (4)].

2. *Action des substances étudiées sur la teneur des frondes dominantes en pigments chlorophylliens et anthocyaniques.* — La kinétine, la substance B et surtout la 6-benzylaminopurine aux concentrations de $10^{-6}$ M et de $3,3.10^{-6}$ M qui n'ont pas d'effet très sensible sur la croissance des frondes dominantes, provoquent une réduction marquée de leur teneur en pigments chlorophylliens (*fig.* 2). Aux mêmes concentrations, cette teneur n'est que



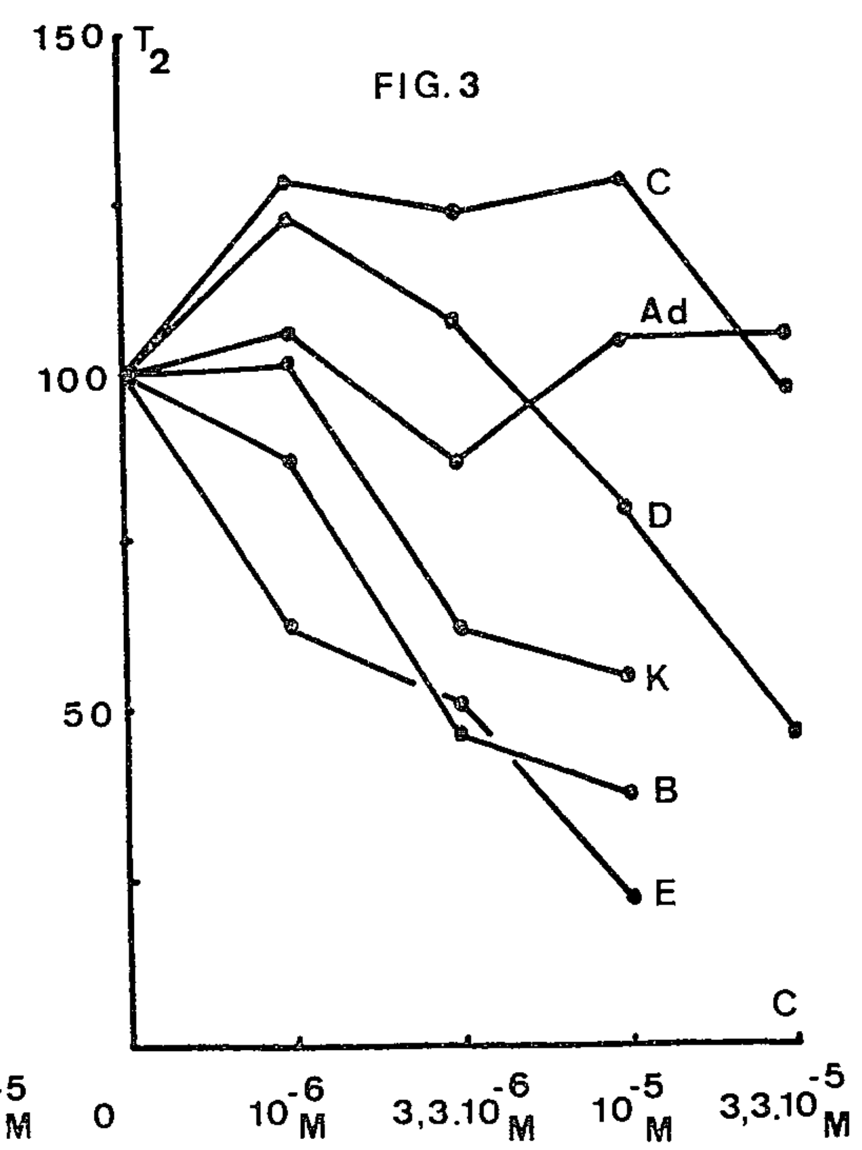




Fig. 2. — Action des diverses purines étudiées sur la teneur des frondes dominantes en pigments chlorophylliens. En ordonnées : teneurs exprimées en pourcentages de la teneur des frondes témoins ($T_1$). En abscisses : concentrations (C). Cinquante frondes dominantes sont extraites par 4 ml d'éthanol; la densité optique à la longueur d'onde de 650 mμ de la solution obtenue est rapportée au poids de matière fraîche des frondes et permet ainsi d'apprécier leur teneur en pigments chlorophylliens.

Fig. 3. — Action des diverses purines étudiées sur la teneur des frondes en pigments anthocyaniques. En ordonnées : teneurs exprimées en pourcentages de celle des frondes témoins ($T_2$). En abscisses : concentrations (C). Cinquante frondes dominantes sont extraites par 4 ml d'éthanol chlorhydrique à 1 %; la densité optique à la longueur d'onde de 530 mμ de la solution obtenue est rapportée au poids de matière fraîche des frondes et permet ainsi d'apprécier leur teneur en pigments anthocyaniques.

faiblement affectée par l'adénine et les adénines disubstituées (substances C et D). Aux concentrations plus élevées ($10^{-5}$ M et $3,3.10^{-5}$ M), les substances C et D se distinguent cependant de l'adénine en provoquant une réduction marquée de la teneur des frondes en pigments chlorophylliens. Il semble donc exister une relation entre l'activité antidominance des purines substituées étudiées et leur action sur la teneur des frondes en pigments chlorophylliens. Signalons que Beauchesne et Goutarel [1] ont

déjà fait remarquer que les tissus cultivés sur mono ou bis-γ, γ-diméthyl-allyladénine sont plus chlorophylliens que ceux cultivés sur kinétine.

Les courbes de la figure 3 montrent que la kinétine, la substance B et surtout la 6-benzylaminopurine provoquent une réduction très nette de la teneur des frondes en pigments anthocyaniques; l'activité inhibitrice de la substance D est inférieure à celles des substances précédentes. Par contre, ni l'adénine, ni la substance C n'exercent une action semblable. On peut donc penser que la relation qui semble exister entre l'activité antidominance et l'action sur la teneur des frondes en pigments anthocyaniques, n'est en réalité qu'apparente. L'étude de l'action de diverses purines et de substances voisines sur la pigmentation anthocyanique des frondes est actuellement poursuivie.

*Conclusions.* — La réaction de levée de dominance étudiée présente la même spécificité vis-à-vis de diverses purines substituées que le test de croissance des tissus de moelle de Tabac utilisé par nos prédécesseurs. Il semblerait donc que cette réaction puisse servir de base à l'établissement d'un nouvel essai biologique permettant de caractériser les substances de type kinétine.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) G. Beauchesne et R. Goutarel, *Physiol. Plant.*, 16, 1963, p. 630-635.
(2) J. Guern, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3464.
(3) W. S. Hillman, *Plant. Physiol.* (suppl.), 32, 1957, p. 48.
(4) J. H. Rogozinska, J. P. Helgeson et F. Skoog, *Physiol. Plant.*, 17, 1964, p. 165.
(5) F. M. Strong, *Topics in Microbiol Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1956.

*(Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la vitesse de débourrement de cépages de* Vitis vinifera *L. après levée artificielle de la dormance.* Note (*) de M. **Roger Pouget**, présentée par M. Roger Gautheret.

Après levée artificielle de la dormance, la vitesse de débourrement des bourgeons de trois cépages de précocité différente est observée entre 10 et 30°C. De 15 à 25°C cette vitesse varie suivant une courbe exponentielle : les trois cépages ont un $Q_{10}$ analogue mais se différencient par une *constante de précocité de débourrement* caractéristique. Un facteur limitant réduit la vitesse de débourrement à 10°C.

Pour comparer les vitesses de débourrement de différents cépages de *Vitis vinifera* L., il importe, non seulement de placer les bourgeons dans des conditions de milieu identiques, mais aussi de s'assurer qu'ils se trouvent dans le même état physiologique. Dans le milieu naturel cette dernière condition n'est pas remplie avec certitude car les bourgeons, possédant un rythme végétatif propre à chaque variété et ne réagissant pas de la même façon aux variations thermiques, ne sont à aucun moment dans un état physiologique comparable. Un tel état physiologique est celui dans lequel se trouve un bourgeon à la fin de la phase de post-dormance et au début de la phase de prédébourrement ([1]) au moment où il devient apte à la croissance. A ce stade précis et fugace, l'activité métabolique du méristème apical, qui conduit à la croissance du bourgeon et au débourrement, est influencée par la température de manière différente selon les variétés. C'est la vitesse de ces phénomènes de croissance en fonction de la température, durant la phase de prédébourrement, que nous nous proposons d'étudier.

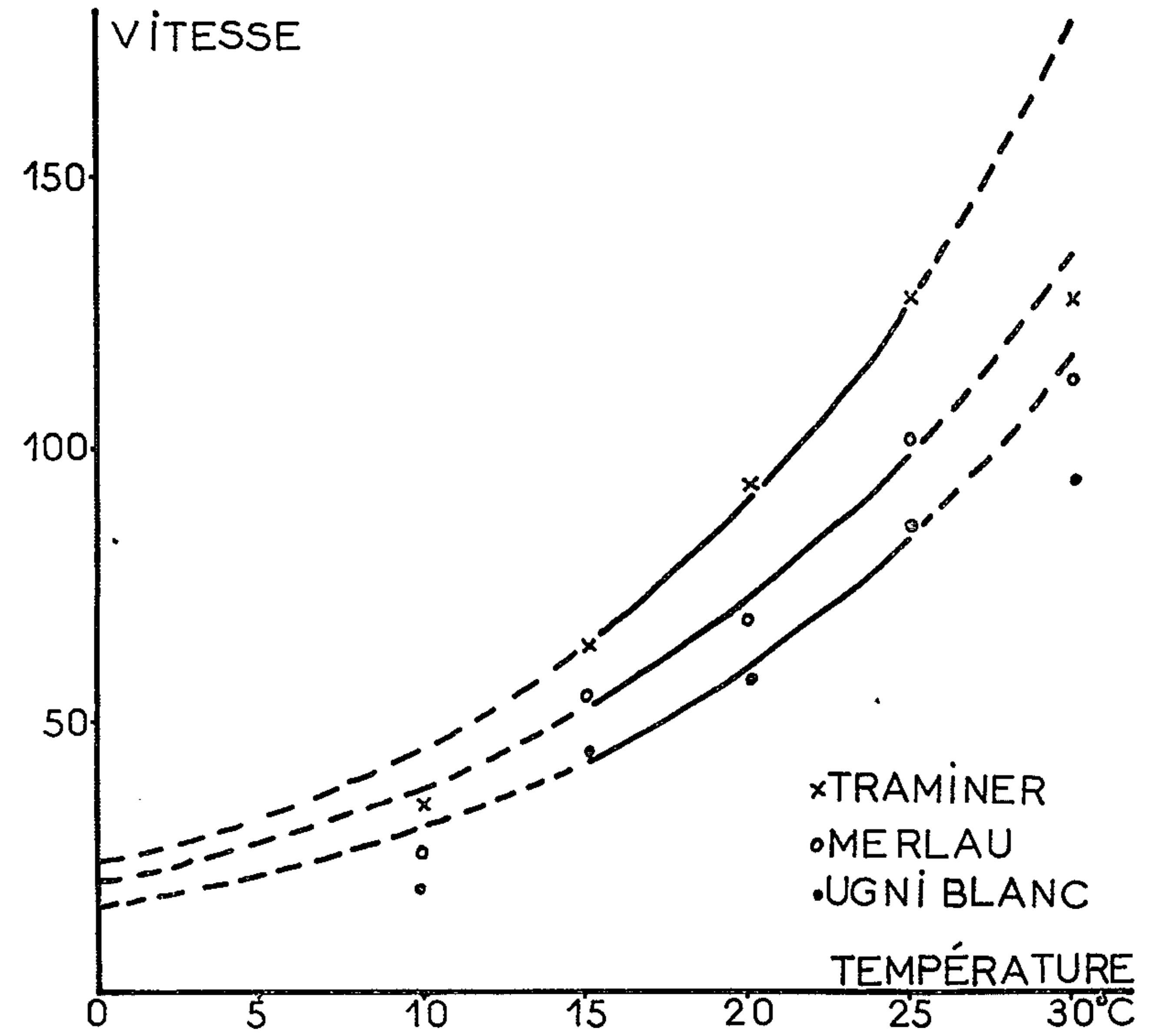
*Méthode expérimentale.* — Il est très difficile sinon impossible de repérer avec précision dans les conditions naturelles la fin de la phase de post-dormance. Nous avons tourné cette difficulté en cherchant à obtenir ce stade physiologique par une levée artificielle de la dormance, pratiquée sur des bourgeons prélevés pendant la phase de post-dormance. Un traitement par immersion dans l'eau pendant 48 h à la température de 30°C suffit à rendre les bourgeons aptes à débourrer et à les placer de ce fait dans le même état physiologique ([1]). Trois cépages de précocité de débourrement différente ont été choisis : Traminer (précoce), Merlau (moyennement précoce), Ugni blanc (tardif). Un prélèvement de boutures à un bourgeon a été fait en janvier, soit vers la fin de la phase de post-dormance. Après le traitement qui vient d'être défini, 50 boutures de chaque cépage, plantées dans du sable humide ont été placées dans des enceintes aux températures suivantes : 10, 15, 20, 25 et 30°C. La date de débourrement de chaque bourgeon a été notée et les durées de débourrement de 50 % des bourgeons d'un lot (DD 50) ont été déterminées et exprimées en jours ([1]).

*Résultats et discussion.* — A partir des DD 50 (en jours) nous avons calculé la vitesse de débourrement de chaque lot d'après la relation $V = 1000/\text{DD}\,50$. La figure 1 représente les variations de la vitesse de

débourrement des trois cépages en fonction de la température. Nous avons calculé pour chaque cépage la courbe théorique de variation de la vitesse pour les températures de 15, 20 et 25°C. C'est une courbe exponentielle de la forme $V = ab^t$, dans laquelle $a$ et $b$ sont des constantes. Les équations de ces courbes sont les suivantes :

Traminer : $V = 22,216 \times 1,0715^t$.
Merlau : $V = 19,349 \times 1,0666^t$.
Ugni blanc : $V = 14,565 \times 1,0715^t$.

L'ajustement à ces courbes théoriques est très significatif. De plus, il est possible de calculer le $Q_{10}$ ou *coefficient d'action thermique*, propre à chaque




cépage. Les valeurs de ce $Q_{10}$ calculées d'après la formule $\log Q_{10} = 10 \log b$, sont de 1,995 pour le Traminer, 1,905 pour le Merlau et 1,995 pour l'Ugni blanc. La comparaison de ces valeurs à l'aide du test $t$ montre qu'elles ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre. L'examen de la figure 1 et des résultats des calculs précédents conduit aux observations suivantes :

1° Pour les températures de 15, 20 et 25°C, la vitesse de débourrement des trois cépages varie selon une courbe exponentielle. Le $Q_{10}$ de chaque cépage est comparable et voisin de celui des réactions biochimiques ordinaires. Les trois cépages, bien qu'ils diffèrent par leur précocité, réagissent donc de la même façon à l'augmentation de la température. Toutefois, ils se différencient par la valeur absolue de la vitesse qui, pour chaque

température, décroît du cépage précoce (Traminer) au cépage tardif (Ugni blanc). La valeur du coefficient $a$ dans la relation $V = ab^t$ peut servir à caractériser la précocité de débourrement de chaque cépage. Nous l'appellerons *constante de précocité de débourrement.*

2° Entre 25 et 30°C, la vitesse de débourrement subit une variation faible pour le Merlau et l'Ugni blanc et nulle pour le Traminer. Le calcul du $Q_{10}$ entre 25 et 30°C, d'après la relation $V_{(t+n)} = V \times Q_{10}^n$, qui donne le $Q_{10}$ entre deux températures $t$ et $t + n$, indique 0 pour le Traminer, 1,23 pour le Merlau et 1,20 pour l'Ugni blanc. Ces valeurs sont très faibles et montrent que la vitesse de débourrement n'est que très peu accrue entre 25 et 30°C. La vitesse à 25°C est, pour le Traminer, la vitesse maximale correspondant à la durée minimale nécessaire au débourrement. Au-delà de 25°C, l'accroissement de la température reste sans effet sur la vitesse. Pour le Merlau et l'Ugni blanc, ce seuil est un peu plus élevé.

3° A la température de 10°C, les vitesses de débourrement sont très faibles et les $Q_{10}$ calculées entre 15 et 10°C sont de 3,53 pour le Traminer, 4,49 pour le Merlau et 5,44 pour l'Ugni blanc. Cette observation indique tout d'abord que la réduction de la vitesse de débourrement croît du cépage précoce au cépage tardif. De plus, les valeurs élevées du $Q_{10}$ entre 10 et 15°C laissent supposer l'existence d'un facteur limitant lié à la température. Ce facteur limitant s'exerce avec d'autant plus d'intensité que la variété est plus tardive. Sa nature et ses composantes ne peuvent qu'être supposées actuellement. Il se pourrait que la production d'énergie, ralentie par suite de la réduction des oxydations respiratoires à 10°C, soit une des composantes de ce facteur limitant.

Ces observations sur la vitesse de débourrement ouvrent de nouvelles perspectives sur les caractères physiologiques liés à la précocité de débourrement des cépages. Des recherches sont déjà entreprises en vue de préciser ces caractères et de rechercher la nature des différences qui existent entre eux.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) R. POUGET, *Thèse*, Bordeaux, 1963.

(2) K. MATHER, *Statistical analysis in Biology*, 4e éd., 1951, Methuen and Co., Londres.

(3) R. ULRICH, *Bull. Soc. fr. Physiol. vég.*, 7, 1961, p. 144.

(*Station de Recherches de Viticulture, I. N. R. A., Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

ZOOLOGIE. — *Données sur le développement post-embryonnaire du Diplopode* Schizophyllum sabulosum (*L.*). Note (*) de M. **François Sahli** et Mlle **Paulette Lavoignat**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les premières observations sur le développement post-embryonnaire de *Schizophyllum sabulosum* remontent à R. Latzel [1]. Elles ont été suivies d'une étude plus approfondie, celle de R. Halkka [2], fondée sur des résultats d'élevage et sur certaines caractéristiques des glandes répugnatoires. A la lumière d'un autre critère, celui du champ ocellaire, l'un de nous avait entrepris, depuis 1955, l'étude du développement post-embryonnaire de quelques Iulides, dont *S. sabulosum*. L'intéressante découverte faite par M. Vachon [3] de l'existence d'une corrélation entre le nombre de rangées d'ocelles (R. O.) et le nombre de stades franchis par un individu, avait en effet ouvert la voie à de nouvelles recherches.

Nous exposerons ici les résultats de nos observations sur *Schizophyllum s. sabulosum* (Linné) Verhoeff, 1921, var. *bifasciatum* Fanzago, 1874, capturés en Sarre près de Sarrebruck (Schwarzenberg), à une altitude d'environ 250 m, de 1955 à 1958 inclus. Nos données résultent de l'analyse des récoltes (près de 1000 exemplaires) associée à la méthode des élevages; cette dernière nous a montré entre autres que le champ ocellaire était un critère parfaitement valable de détermination des stades et que son orientation devait se faire comme chez *Cylindroiulus silvarum* [Y. Saudray [4], [5]].

Grâce au jeu des apodes néoformés pendant la période de diversification, à partir d'une larve 7/3 (stade 1, une tache ocellaire), puis 12/6 (stade 2, un ocelle fonctionnel), on aboutit peu à peu à un maximum de huit formules segmentaires dans les séries principales. Jusqu'à 5 R. O. [stade 7 de R. Halkka = stade 6, nobis [6]] nos formules correspondent à celles de cet auteur. Ce sont :

$$\frac{7}{3};\quad \frac{12}{6};\quad \frac{16}{5},\quad \frac{17}{6};\quad \frac{21\text{-}22}{6},\quad \frac{22\text{-}23}{7};\quad \frac{27\text{-}29}{7},\quad \frac{28\text{-}30}{8};\quad \frac{33\text{-}36}{7},\quad \frac{34\text{-}37}{8}.$$

Aux stades 6 et 7 R. O. (dont nous ne disposons malheureusement que de peu d'exemplaires), à moins de l'existence d'individus possédant respectivement cinq et six segments apodes terminaux, on peut tenir pour vraisemblables les rapports suivants, obtenus par déduction :

$$\frac{38\text{-}43}{6};\quad \frac{39\text{-}44}{7}\qquad \text{et}\qquad \frac{41\text{-}47}{4};\quad \frac{42\text{-}48}{5}.$$

Pour les stades 8 à 12 R. O. et dans les séries principales, nous considérons les formules suivantes comme limites possibles :

$$\frac{43\text{-}50}{3};\quad \frac{45\text{-}52}{3};\quad \frac{46\text{-}53}{2};\quad \frac{47\text{-}54}{2};\quad \frac{48\text{-}55}{2}.$$

En fait, les deux formules extrêmes inférieures (numérateurs les plus petits) et celle supérieure (numérateur le plus grand) ne sont parfois pas représentées à certains stades ou à un pourcentage très faible dans le lot des individus examinés.

Les formules dominantes relevées ne sont pas les mêmes dans les deux sexes. Pour les femelles, ce sont respectivement de 8 à 12 R. O. :

$$\frac{47}{3};\quad \frac{49}{3};\quad \frac{50}{2};\quad \frac{51}{2};\quad \frac{52}{2}.$$

Celles des mâles sont d'une unité inférieure au numérateur. Cette différence, qui demanderait à être confirmée par de nouveaux examens, n'est pas liée à l'apparition des caractères sexuels adultes. Elle est nette pour les immatures du stade 8 R. O., où nous disposons d'un nombre relativement suffisant d'individus des deux sexes; aux stades suivants, ceux-ci sont très inégalement représentés et cette non-similitude est moins apparente. Notons ici à propos de la *sex ratio*, qu'en Sarre et d'une manière générale en Allemagne et dans certains autres pays, le pourcentage de mâles adultes de *S. sabulosum* est assez faible.

Pour les individus de 8 à 12 R. O., il y a à chaque stade deux ou trois (11 R. O.) nombres d'apodes, l'un correspondant à la majorité des individus, l'autre ou les autres à une petite minorité. Ce sont respectivement : 3 (4), 3 (2), 2 (3), 2 (3), (1) et 2 (1).

L'apparition des premiers mâles adultes semble avoir lieu à 8 R. O. On rencontre des mâles immatures jusqu'à 10 R. O. et des mâles adultes entre 8 et 12 R. O. et peut-être au-delà (?). Nous n'avons pas trouvé d'adultes à 7 R. O. comme dans les variétés *punctulatum* Fanzago, 1874 et *apunctulatum* Fedrizzi, 1877 de *Schizophyllum s. sabulosum* Verhoeff, 1921 et chez *S. sabulosum rubripes* (Koch, 1847) Verhoeff, 1921 des Alpes-Maritimes.

Le plus petit des mâles adultes est un 45/3; d'après notre formule limite inférieure, un 44/3 existe vraisemblablement en Sarre et peut-être même un 43/3; 52/2 (11 R. O.) est notre plus grand spécimen mâle; le plus âgé a 50/2 (12 R. O.). La plus grande femelle que nous ayons observée a pour formule 55/2 (nombre de R. O. indéterminable, paraissant supérieur à 12). Il semble que la grande majorité des *sabulosum bifasciatum* de Sarrebruck ne passe pas par plus de 13 stades (12 R. O.), dont 8 à 11 stades larvaires. Il est néanmoins vraisemblable qu'une faible minorité en franchisse d'autres.

La méthode employée par R. Halkka s'est révélée utilisable aux premiers stades larvaires sur des individus où la transparence du tégument permet d'identifier les différentes séries de glandes répugnatoires; une telle distinction devient cependant impossible sur du matériel longuement conservé en milieu alcoolique et décalcifié. Sa clé de détermination des stades 10 et 11 (glandes répugnatoires, en avant de la dernière série, en nombre inférieur, égal ou supérieur à 35) n'est valable ni chez les *bifasciatum*

de Sarre, ni d'ailleurs pour les sujets examinés par cet auteur, étant partiellement en contradiction avec ses nombres du tableau II. En combinant les différentes indications de R. Halkka nous avons cherché à traduire ses données dans notre système. Des stades 8 à 10 de cet auteur (6 à 8 R. O. d'après nous), pour les individus les plus communément observés, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$\frac{38\text{-}41}{6}, \quad \frac{39\text{-}42}{7}; \quad \frac{41\text{-}45}{5}, \quad \frac{42\text{-}46}{6}; \quad \frac{43\text{-}47}{3}.$$

Les différences existant entre les données de R. Halkka et les nôtres au-delà du stade 5 R. O. ne sont pas toutes imputables aux méthodes utilisées; citons entre autres la présence de mâles adultes 45/5, 48/5 et surtout de 49/5. Ces valeurs concernent-elles *bifasciatum*, *punctulatum* ou *bilineatum*, variété la plus répandue en Finlande ? Une part revient-elle à des influences climatiques ? Nous ne saurions le dire.

Les mêmes notions fondamentales se dégagent de cette étude et de celle d'autres Iulides, tels que *Cylindroiulus silvarum*, *Tachypodoiulus albipes* et *Cylindroiulus teutonicus* [F. Sahli (7), (8); F. Sahli et F. Lavrut (9)]; nous citerons notamment, une diversification au cours des premiers stades, puis une stabilisation de la variabilité acquise, avec présence d'une ou de deux formules dominantes par stade et la transformation de tous les segments apodes en segments pédifères lors du passage d'un stade au suivant.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) *Die Myriopoden der Österreich-Ungarischen Monarchie*, Wien, 1884, 414 pages.

(2) *Ann. Zool. Soc. Vanamo*, 19, 1958, 72 pages.

(3) *Ann. Sc. Nat. zool.*, 11e série, 9, 1947, p. 109-121.

(4) *Arch. zool. exp. gén.*, Notes et revue, 89, 1952, 14 pages.

(5) *Mém. soc. linn. Normandie*, 2, 1961, 126 pages.

(6) Contrairement à R. Halkka, nous ne comptons pas la « pupe » dans le nombre des stades.

(7) *Ann. univ. saraviensis. Sc.*, 4, 1955, p. 151-164.

(8) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2037.

(9) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1828.

*(Laboratoire de Biologie animale et générale, Faculté des Sciences, Dijon.)*

ZOOLOGIE. — *Découverte de la classe des Ptérobranches en Méditerranée.* Note (*) de M. **Lucien Laubier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours de recherches faunistiques entreprises depuis plusieurs années sur les formations coralligènes de la côte des Albères, j'ai rencontré à quelques reprises, sur des colonies de Bryozoaires Chilostomes, d'énigmatiques petits groupes de tubes dressés, régulièrement annelés, d'aspect cuticulaire, plus ou moins opacifiés par la présence d'inclusions étrangères. Ce n'est qu'en mars 1964 que j'ai eu la possibilité d'observer sur le vivant ces petites colonies; après anesthésie convenable, j'ai pu extraire de ces tubes quelques zoïdes, et vérifier ainsi ma première hypothèse : il s'agissait bien de représentants du genre *Rhabdopleura*, appartenant sans doute à l'espèce-type *R. normani* Allman, 1869.

La classe des *Pterobranchiata* Ray Lankester, 1878 [incluse dans l'embranchement des Stomocordés par Dawydoff [1], *in* Traité de Zoologie, 1948 et dans le phylum plus restreint des *Hemichordata* Bateson, 1885, *in* Hyman [2], 1959], était jusqu'ici inconnue en Méditerranée. Si l'ordre des *Cephalodiscidea* habite des mers tempérées froides ou tropicales, il n'en est pas de même de l'ordre des *Rhabdopleuridea*, qui, d'après un récent travail écologique de Burdon-Jones (1954) [3], est limité aux régions arctique ou antarctique, à l'exception d'une espèce vivant entre 2 et 15 m de profondeur dans les récifs coralliens de Ceylan (*Rhabdopleura striata* Schepotieff, 1909). Outre l'intérêt purement biogéographique de cette découverte, la présence de *R. normani* en Méditerranée occidentale étend considérablement les tolérances écologiques de cette espèce.

*R. normani* habite à Banyuls les formations coralligènes du cap l'Abeille, qui se développent entre 25 et 40 m de profondeur, à 1 mille environ au Sud du Laboratoire Arago. Les colonies sont localisées sur les surfaces inverses ou dans les microcavités ménagées au sein des concrétions d'algues calcaires : elles occupent donc les microhabitats les plus sciaphiles des formations coralligènes, et dans tous les cas, sont installées sur le Bryozoaire épilithe *Holoporella sardonica* (Waters), qui recherche également le même type de microhabitat.

Seules les zoécies sont visibles à l'extérieur, le reste de la cœnécie est profondément enfoncé à l'intérieur de la colonie massive du Bryozoaire. Pour cette raison, lorsque les *Rhabdopleura* sont morts, il est très difficile de reconnaître la nature réelle des tubes zoéciaux. Sur coupes, on peut vérifier facilement l'existence du stolon noir; il s'étend parallèlement à la surface de la colonie, sous une couche de une à deux épaisseurs de loges, c'est-à-dire dans les parties profondes, abandonnées, de la masse du zoarium. D'ailleurs, le Ptérobranche s'installe probablement dans des

parties mortes du Bryozoaire : en effet, au point d'émergence des tubes zoéciaux (généralement au niveau d'un ancien orifice péristomien), il n'y a jamais de calcification secondaire déposée par le Bryozoaire. Une patine brunâtre recouvre également les loges mortes et la base des tubes de *Rhabdopleura*.

A l'intérieur du zoarium, on ne constate aucune activité de forage de la part du stolon, qui passe d'une loge à l'autre à travers les minces parois, peu calcifiées, des plaques en rosette. Cette installation à l'intérieur des loges vides du Bryozoaire modifie la structure générale de la cœnécie : le stolon noir proprement dit conserve son aspect typique, mais les parties proximales des zoécies sont déformées; au lieu d'être cylindriques comme les portions distales situées à la surface du zoarium, elles se modèlent grossièrement sur les parois internes d'une loge morte. Toutefois, la structure caractéristique de la paroi en demi-anneaux fusiformes imbriqués reste visible, quoique son épaisseur soit nettement plus fine que dans les portions distales non modifiées.

Ce type d'habitat correspond à peu près à certaines observations de Burdon-Jones sur des colonies de *R. normani* installées dans les tubes creusés par des Polydores ou des Spongiaires dans le squelette calcaire des grands Coraux *Lophelia pertusa* et *Amphelia oculata* de l'Atlantique Nord et des côtes scandinaves. D'après cet auteur, *R. normani* est fréquemment associé aux grands Coraux, mais d'une manière plus générale recherche des substrats durs; l'espèce, assez eurytherme et eurybathique, paraît localisée actuellement dans les régions de haute latitude Nord ou Sud; cette répartition s'expliquerait sans doute par la dispersion à partir d'une aire d'origine équatoriale ou tropicale. Enfin, *R. normani* ne semble exister que dans les zones où les influences atlantiques sont suffisamment fortes pour amoindrir les effets des courants polaires.

En Méditerranée, cette espèce supporte donc une température moyenne plus élevée que dans la région scandinave ou Atlantique; sa situation bathymétrique s'inscrit sans difficulté dans le cadre très large de son eurybathie. Seule, sa localisation dans des microhabitats sciaphiles constitue une originalité remarquable. Il est d'ailleurs possible que de nouvelles récoltes mettent en cause ces premières observations, en particulier que l'espèce soit associée en Méditerranée occidentale aux communautés à grands Coraux blancs. En aquarium, j'ai pu conserver pendant une dizaine de jours une colonie vivante, mais la forte luminosité semble perturber le comportement des zoïdes, qui ne s'épanouissent jamais à l'extérieur de leur tube.

L'identification spécifique de la forme méditerranéenne est assez délicate, car les principaux caractères taxonomiques utilisés habituellement font intervenir la morphologie de la cœnécie; or, l'installation dans le zoarium d'un Bryozoaire modifie considérablement la structure du stolon rampant et des parties proximales des zoécies. Toutefois, certaines considérations

biogéographiques, et le nombre relativement élevé d'espèces reconnues depuis leur description comme des synonymes de *R. normani* permettent, provisoirement peut-être, d'identifier mes spécimens méditerranéens à l'espèce-type *R. normani* Allman.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) C. DAWYDOFF, *Traité de Zoologie*, P.-P. GRASSÉ publ. 11, 1948, p. 454.

(2) L. H. HYMAN, *The Invertebrates*, 5, 1959, p. 72.

(3) C. BURDON-JONES, *Univ. Bergen Arbok, Natur. Rekke*, n° 11, 1954.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.*)

ZOOLOGIE. — *Une nouvelle catégorie de nématocystes : existence, chez* Apolemia uvaria *Eschh., de nématocystes birhopaloïdes.* Note (*) de M. **Robert Weill**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Première confirmation et précision d'observations anciennes (1863, 1896), établissant l'existence chez *Apolemia uvaria* d'un type de nématocystes inconnu chez tous les autres Cnidaires.

En 1934 j'ai proposé [1] une classification des nématocystes, fondée sur l'examen critique des documents bibliographiques alors disponibles et sur l'étude personnelle de 113 espèces, appartenant à presque tous les ordres et classes de l'embranchement des Cnidaires. Cette classification, qui définissait 17 types de structures, a été adoptée par tous les auteurs ultérieurs et sa terminologie est désormais un élément banal et obligatoire de la description de tout Cnidaire. Les espèces alors étudiées étaient cependant bien loin de couvrir l'ensemble de ce vaste embranchement, et l'on aurait pu s'attendre à découvrir, par la suite, des types structuraux inédits. Il n'en a rien été jusqu'ici, en dépit de la mutiplicité et de la variété des recherches effectuées depuis 30 ans. Il est donc intéressant d'ajouter à cette classification un type nouveau, dont j'avais déjà envisagé la possibilité, mais dont l'authenticité restait très problématique.

Confirmant (sans le savoir) une observation très sommaire de Claus (1863), Iwanzoff (1896) avait décrit et figuré, chez le Siphonophore *Apolemia uvaria* Eschh., des nématocystes dont le tube dévaginé présentait à sa base une hampe, sensiblement plus longue que la capsule, et pourvue de deux dilatations, l'une proximale, l'autre distale, au niveau desquelles l'armature était plus développée que sur le segment médian et sur le tube terminal. De pareils nématocystes « très aberrants » (Kühn, 1915) n'étaient connus chez aucun autre Cnidaire; ils n'ont jamais été retrouvés. Or les observations de Claus et d'Iwanzoff étaient susceptibles d'éclairer l'interprétation taxonomique des Siphonophores; leur confirmation rendrait « nécessaire de constituer pour ces nématocystes une catégorie particulière (birhopaloïdes), dont l'importance serait égale à celle des rhopaloïdes et qui prendrait place à côté d'eux, leur ensemble s'opposant à celui des rhabdoïdes » [(1), p. 86]. Malheureusement les *Apolemia* ne sont ni très répandus, ni faciles à récolter.

Je dois à M. A. K. Totton (Londres) un frottis formolé d'*Apolemia uvaria* (Station zoologique de Villefranche-sur-Mer), dont l'examen confirme et précise les observations de Claus et d'Iwanzoff et authentifie définitivement l'existence de nématocystes birhopaloïdes. La capsule mesure environ $22 \times 12\ \mu$ (dimensions correspondant à celles indiquées par Claus, inférieures à celles ressortant des indications d'Iwanzoff); la hampe dévaginée, longue de 60 à 65 $\mu$ et large de 3,5 $\mu$ dans sa partie moyenne, présente

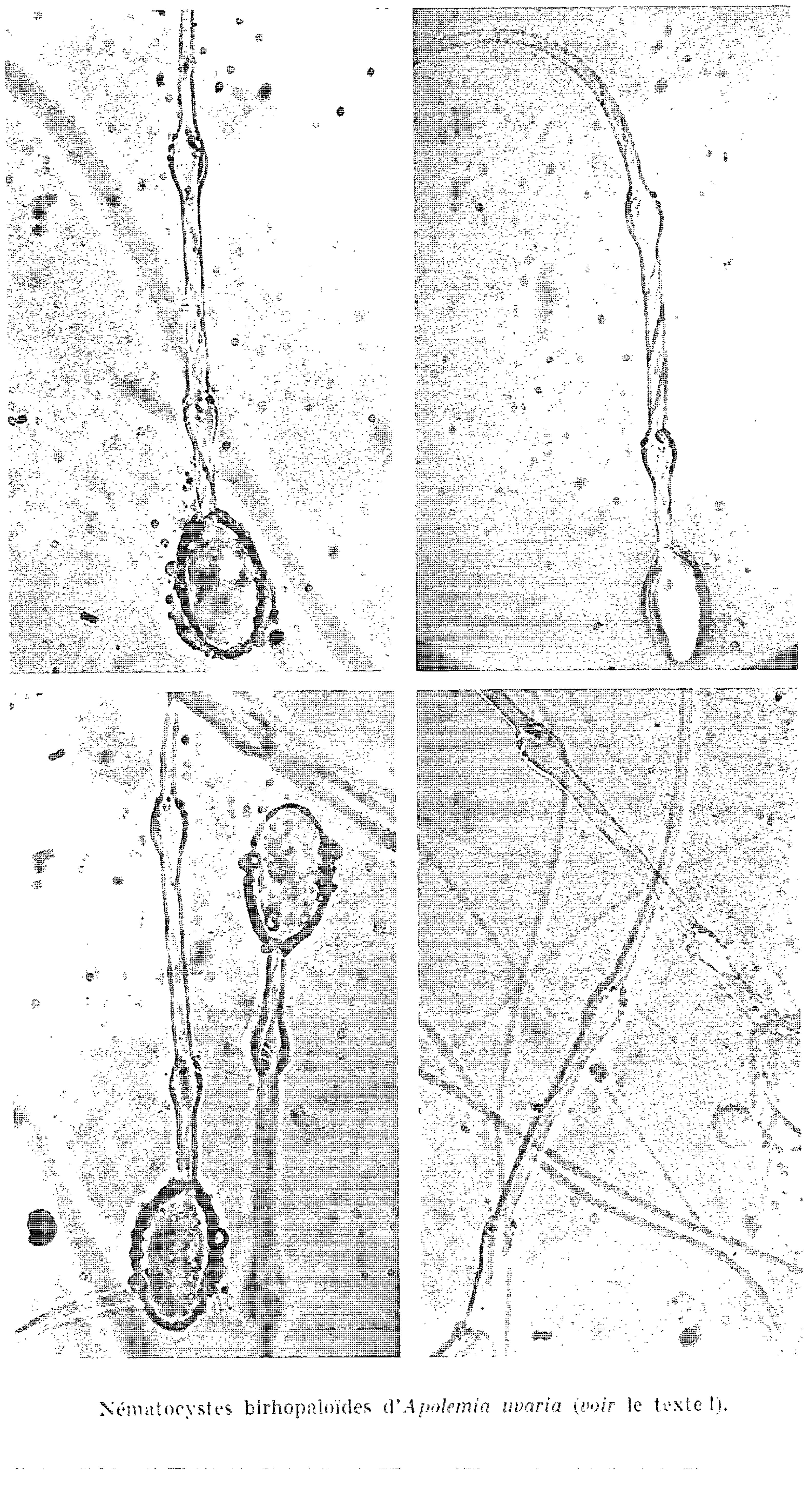
deux dilatations égales, l'une proximale, l'autre distale, larges de 6 μ; le tube terminal a une largeur de 2,5 μ. La hampe et le tube terminal sont entourés de trois crêtes hélicoïdales dextres d'épines minuscules, beaucoup plus développées sur les deux dilatations, où leur taille augmente de la base vers le sommet, particularité qui évoque des rhopaloïdes eurytèles plutôt que sténotèles.

L'interprétation conditionnellement proposée en 1934 peut donc être adoptée. Elle représente pour la classification des nématocystes un élargissement plus considérable qu'il n'apparaît numériquement, puisque ces birhopaloïdes constituent un ensemble parallèle à celui des cinq catégories de nématocystes décrits comme (mono-)rhopaloïdes.

La possession de birhopaloïdes contribue d'autre part à isoler *Apolemia uvaria* parmi les Siphonophores Physonectides. Il se confirme ainsi que « ce n'est certainement pas une coïncidence fortuite qui fait correspondre (chez *A. uvaria*) à un cnidome très particulier et aberrant une anatomie aussi exceptionnelle » [(1), p. 520] et que, dans ce cas également, l'étude du cnidome fournit des indications précieuses pour l'interprétation des affinités naturelles des Cnidaires.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) *Trav. Stat. zool. Wimereux*, 10 et 11, 1934.



Nématocystes birhopaloïdes d'*Apolemia uvaria* (*voir* le texte !).

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Importance du niveau d'amputation dans le déterminisme de la diapause et de la régénération caudale chez* Allolobophora icterica *Savigny (Oligochète,* Lumbricidæ). Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Étienne Wolff.

Le comportement des Lombriciens amputés et le développement des régénérats varient en fonction du nombre de segments enlevés dans la région caudale.

Dans une Note précédente [1], j'ai signalé que, dans les conditions naturelles, la perte de nombreux segments provoquait chez *A. icterica* l'entrée en diapause et la régénération, en dépit de conditions de milieu (humidité et alimentation) propres à les maintenir en activité. Ceci m'a conduit à étudier au Laboratoire le comportement des Lombriciens amputés à différents niveaux.

Matériel et techniques. — Les *A. icterica* ont été récoltés à partir d'une même population du département de la Manche. Seuls, les individus adultes pourvus de caractères sexuels somatiques pleinement développés ont été retenus pour l'expérimentation. Avant d'être opérés, les Vers ont subi un jeûne de quelques jours assurant la vacuité de leur tube digestif. Les méthodes d'anesthésie et d'opération sont identiques à celles décrites antérieurement [2]. Les Lombriciens ont été élevés au laboratoire dans des cristallisoirs de 1 l remplis de terre provenant du lieu de récolte et maintenus à une température peu variable (18-20°C).

Quatre séries expérimentales ont été constituées :

1. Amputation au niveau de l'intersegment 80/81 (qui correspond à peu près à la moitié du corps, *A. icterica* ayant un nombre de segments compris entre 150 et 180).
2. Amputation au niveau de l'intersegment 120/121 (ce qui enlève aux Vers environ le quart postérieur du corps).
3. Ablation des 30 derniers segments (la perte de segments est alors, en moyenne, un peu plus réduite que dans la série précédente).
4. Ablation des 10 derniers segments.

Résultats. — *Série* 1. — Elle comportait 90 individus; 45 ont été amputés au niveau de l'intersegment 80/81; 45 servant de témoins ont été laissés entiers. Les animaux ont été élevés en milieu humide favorable à leur maintien en activité. Au bout de six semaines, 42 individus sur les 45 amputés portaient un régénérat; parmi eux, 38 étaient encore en diapause et 4 avaient repris leur activité. Aucun des 45 témoins entiers n'était enroulé. Les régénérats étaient de taille très inégale suivant les cas : certains en cours de développement, d'autres seulement au début de leur différenciation. La vitesse de régénération n'est donc pas synchrone dans un même lot de Lombriciens quand la diapause survient sponta-

nément après amputation au même niveau; trois semaines après l'opération, des individus s'enroulent et régénèrent, d'autres restent actifs plus longtemps et entrent en diapause environ six semaines après l'amputation. La diapause et la régénération interviennent, sans doute, d'autant plus rapidement que le nombre de segments enlevés est plus élevé.

J'ai déjà démontré [(2), (3)] que le comportement des Vers est plus régulier quand l'enroulement est provoqué par l'ablation des centres nerveux ou quand il est favorisé par la dessiccation du milieu d'élevage : les individus d'un même lot, amputés au même niveau, s'enroulent et régénèrent à des dates très voisines.

*Série* 2. — Elle était formée de 60 individus répartis en trois lots :

*Lot I.* — Vingt *icterica* ont été amputés au niveau de l'intersegment 120/121 et élevés en milieu humide comparable en tous points à celui où étaient placés les Vers de la série 1.

*Lot II.* — Vingt individus amputés au même niveau que ceux du lot I ont été placés dans des cristallisoirs remplis de terre et soumis à une lente dessiccation.

*Lot III.* — Vingt individus ayant subi simultanément l'ablation des ganglions cérébroïdes et l'amputation au niveau de l'intersegment 120/121 ont été maintenus en milieu humide dans des conditions absolument identiques à celles du lot I.

Au bout de six semaines, les Vers du premier lot étaient tous en activité, aucun n'avait régénéré; ceux du lot II soumis à la dessiccation étaient enroulés et portaient des régénérats en cours de croissance. Les Lombriciens du lot III (simultanément décérébrés et amputés), entrés en diapause aussitôt après l'opération, avaient tous reconstitué la région disparue et repris leur activité. Pour ces individus, la rupture de la diapause intervient au moment où les ganglions cérébroïdes et leurs connexions vasculaires sont régénérés.

*Série* 3. — Composée de 54 individus, elle a été divisée en trois lots de 18 échantillons chacun, traités comme ceux de la série 2 et qui ont donné des résultats identiques. Les Vers amputés de 30 segments et maintenus en milieu humide n'ont pas interrompu leur activité et n'ont pas régénéré. Ceux qui ont été soumis à la dessiccation ou qui ont subi l'ablation du cerveau ont développé des régénérats.

*Série* 4. — Les 72 individus qu'elle comportait ont été répartis en trois lots de 24 (un lot d'amputés élevés en milieu humide, un lot d'amputés soumis à la dessiccation et un lot d'animaux simultanément décérébrés et amputés). Au bout de six semaines, les *icterica* vivant en milieu humide étaient actifs et dépourvus de régénérat. En milieu soumis à la dessiccation, un individu était mort et 4 des 23 survivants enroulés portaient un régénérat. Enfin, parmi les 24 *icterica* décérébrés, 6 avaient régénéré.

CONCLUSION. — Chez des *icterica* amputés dans la région caudale, les potentialités régénératrices varient suivant un gradient postéro-

antérieur : la régénération intervient d'autant plus rapidement que le nombre de segments enlevés est plus élevé. Une lésion importante (amputation au niveau de l'intersegment 80/81) provoque au bout d'un délai plus ou moins rapide (trois à six semaines) l'entrée en diapause et la régénération chez des individus élevés en milieu humide favorable au maintien de leur activité. Comme je l'ai déjà précisé dans une Note précédente ([1]), la régénération caudale se produit régulièrement en période de diapause; en dehors de celle-ci, la régénération n'intervient que dans des conditions de milieu particulières qui seront définies prochainement.

Dans les mêmes délais et en présence de conditions identiques, l'ablation du quart postérieur du corps n'est pas suivie de diapause et de régénération.

Cependant, l'enroulement et le développement réparateur des segments disparus peuvent être provoqués par ablation des centres nerveux antérieurs ou encore par dessiccation du milieu d'élevage.

Enfin, lorsqu'on enlève aux Vers les 10 derniers segments, les individus élevés en milieu humide restent actifs et ne régénèrent pas dans les six semaines qui suivent l'opération. Dans le même temps, une fraction des *icterica* enroulés après dessiccation du milieu ou ablation du cerveau développent des régénérats.

Cette étude expérimentale explique le comportement des *icterica* dans la nature : les Vers privés de nombreux segments régénèrent obligatoirement quand la température s'élève (fin du printemps et début de l'été) même si le sol reste humide. Au contraire, les Lombriciens amputés d'un nombre de segments plus réduit ont une régénération facultative; elle se produit au moment où la dessiccation du sol provoque l'enroulement des Oligochètes.

(*) Séance du 20 avril 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2527.

([2]) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1363.

([3]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4078.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Caen.*)

ENTOMOLOGIE. — *Caractères histochimiques de la sécrétion dans les voies génitales femelles et données expérimentales sur l'origine de l'oothèque, chez* Locusta migratoria *R. et F.* (*Insecte, Orthoptère*). Note (*) de Mme **Sylvie Lauverjat**, présentée par M. Jean Roche.

Il est classique de considérer que les sécrétions qui constituent l'oothèque des Orthoptéroïdes sont produites par des glandes spéciales dites « collétériques ». Alors que la nature de l'oothèque des Blattodea a fait l'objet de nombreuses recherches, chez les Acridoïdea, par contre, en dehors de descriptions morphologiques et histologiques des glandes ([1]), les caractères histochimiques du produit de sécrétion n'ont été recherchés que chez l'imago d'*Acrida bicolor* ([2]). Il y a donc intérêt à faire l'étude comparée des sécrétions chez diverses espèces d'Acridiens. Les premiers résultats concernent *Locusta migratoria*.

A chaque stade larvaire, il n'existe aucun signe histologique qui permette de distinguer la glande de l'oviducte, bien qu'il soit possible de mettre en évidence une sécrétion dans le conduit génital. Au début du dernier stade, par exemple, la paroi de ce conduit, dépourvue de villosités, se compose d'une musculeuse séparée de l'épithélium stratifié par une basale. Les cellules épithéliales, de petite taille, ont un cytoplasme réduit dans lequel les ribonucléines n'ont pu être mises en évidence. Les noyaux sont ovoïdes (10 μ) et assez riches en chromatine. On observe des mitoses parmi les cellules situées contre la lumière, et qui sont caractérisées par une bordure striée. Les composés cytoplasmiques histochimiquement décelables se réduisent à quelques grains de glycogène. Dans la lumière, au centre d'une sécrétion abondante, dite « principale » et composée d'un mélange de mucopolysaccharides et de protides, on distingue un produit dense, mais de faible volume, le « nucleus », de nature protidique. Les caractères histologiques de l'épithélium et des deux sécrétions sont identiques dans les quatre stades qui précèdent.

Peu avant la mue imaginale se produisent de profondes modifications. La glande collétérique apparaît sous forme d'un simple renflement distal de l'oviducte. Sa paroi est fortement plissée, alors que celle de l'oviducte présente des villosités moins profondes. Dans ces deux parties du conduit génital, un épithélium simple repose sur une assise musculo-conjonctive. Les noyaux, ovoïdes (10 μ sur 6 μ) et riches en chromatine, occupent presque totalement le volume cellulaire. Il ne semble pas exister de bordure striée. Le cytoplasme contient une grande quantité de glycogène, mais la lumière du conduit est vide de toute sécrétion.

Quarante-huit heures après la mue imaginale, il n'existe pas de produit de sécrétion. L'aspect des parois de l'oviducte et de sa glande n'a pas

*Principaux caractères histochimiques des divers produits de sécrétion.*

| Composé étudié. | Stades larvaires I, II, III, IV et début du stade V. | | De la fin du stade V jusqu'au 10e jour après la mue imaginale. | Jeune imago 15 à 20 jours après la mue imaginale. | Sécrétion chez l'imago sexuellement mûr. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Niveau glande collétérique. | | | Niveau de l'oviducte. | | | |
| | | | | | | | | Sécrétion principale. | | Nodules centraux. | |
| | Sécrétion principale. | Nucleus. | — Pas de sécrétion. | — Sécrétion homogène. | Filaments. | Plages. | Périphérie des sphérules. | Filaments. | Gouttes. | Grains. | Périphérie des sphérules. |
| Composés PAS positifs différant du glycogène (Hotchkiss et MacManus) | + | +++ | | ++ | | + | +++ | | + | + | +++ |
| Composés PAS positifs après acétylation (3 h) | | ++ | | | | − | − | | − | + | − |
| Composés PAS positifs après acétylation, puis saponification | + | +++ | | ++ | | + | +++ | | + | + | +++ |
| Composés tanophiles (Salazar) | ± | | | + | | + | + | | ± | | + |
| Mucopolysaccharides acides (bleu Alcian selon Mowry) | + | − | | ± | − | − | + | − | ± | − | + |
| Mucopolysaccharides neutres (métachromasie γ après sulfonation selon Kramer et Windrum) | + | − | | − | ± | − | + | ± | + | + | + |
| α-aminoacides (Yasuma, Ichicawa) | + | +++ | | ++ | +++ | ± | ++ | +++ | ++ | +++ | ++ |
| Aminoacides à fonction phénol (tétrazoréaction de Danielli) | + | +++ | | ++ | +++ | ± | + | +++ | ++ | +++ | + |
| Groupements réducteurs différant des SH (Chèvremont et Frédéric, après blocage) | − | − | | + | +++ | − | − | + | ++ | + | − |
| Protéines sulfhydrilées (DDD, Barnett et Seligmann) | + | +++ | | ++ | +++ | − | − | +++ | + | +++ | − |
| Groupements indols (Glenner) | − | − | | − | +++ | + | − | +++ | ++ | + | − |

changé. Les noyaux sont extrêmement riches en chromatine, et leur aspect laisse supposer qu'ils sont le siège d'endomitoses.

Dès l'apparition des plaquettes vitellines dans les oocytes, les conduits génitaux, dont la taille a augmenté, sont partiellement remplis d'un produit de sécrétion. Les cellules épithéliales des glandes ont 25 μ de hauteur; leur noyau est ovoïde (10 à 15 μ), basal et à chromatine assez dense. Le cytoplasme est riche en ribonucléines et en aminoacides, plutôt localisés à l'apex. Les caractères des cellules de l'oviducte sont identiques, mais le cytoplasme apical est plus réduit. La sécrétion a la même structure homogène dans la lumière de l'oviducte et dans celle de la glande; elle est composée essentiellement de protides.

Avant l'achèvement de la vitellogenèse, les caractères des épithélium et des sécrétions sont déjà ceux qu'on observe chez la femelle sexuellement mûre. La *glande collétérique* est très développée; son diamètre, qui était de 300 μ au stade précédent, atteint 800 μ et sa paroi est fortement plissée. Suivant les régions observées, les cellules épithéliales sont tantôt hautes (30 à 35 μ), tantôt plates et larges (10 μ sur 30 μ), mais leurs caractères histochimiques sont identiques. Les noyaux sont ovoïdes et ont des nucléoles riches en groupements réducteurs. L'apex de la cellule porte une bordure striée. Il existe un ergastoplasme filamenteux. Le cytoplasme contient des « sphérules », éléments granuleux cyanophiles, abondants après les pontes, ainsi que du glycogène et d'autres granules PAS-positifs. Les réactions des aminoacides sont très intenses dans tout le cytoplasme. Le diamètre de l'*oviducte* est identique à celui de la glande. L'épithélium présente des villosités de 30 μ; les cellules sont cylindriques, leur noyau est volumineux et riche en chromatine. Quand la lumière contient des œufs, les cellules épithéliales sont considérablement aplaties. Dans tous les cas, on observe une bordure striée. Le cytoplasme présente les mêmes caractères histochimiques qu'au niveau de la glande, mais l'intensité des réactions est plus faible; il ne contient de sphérules qu'après les pontes. Les *produits de sécrétion* remplissent les voies génitales et adhèrent à l'épithélium. Dans la lumière de la glande, on distingue d'épais filaments protidiques, des plages homogènes, finement granuleuses et cyanophiles, qui contiennent également des protides, et enfin des sphérules polymorphes, pouvant atteindre 5 μ, dont seul le pourtour est chromophile et donne les réactions des mucopolysaccharides ainsi que de certains aminoacides. Dans l'oviducte la sécrétion est aussi dense mais légèrement différente. Il existe de longs filaments comparables à ceux de la glande, mais dépourvus de protéines sulfhydrilées; les indols y sont très abondants, surtout contre l'apex des cellules des villosités. Entre ces filaments, des « gouttes » homogènes de 5 à 20 μ contiennent des mucopolysaccharides et des protides. On rencontre également quelques « nodules centraux », comprenant des grains, constitués de protides et de mucopolysaccharides neutres, et quelques sphérules identiques à ceux qui existent dans la lumière de la glande.

Les méthodes histochimiques n'ont pas permis de localiser le lieu d'émission de ces diverses sécrétions. L'observation d'un cycle sécrétoire est malaisée. On peut formuler deux hypothèses : ou bien la glande est le lieu d'origine de toutes les sécrétions, dont certaines se modifieraient dans l'oviducte; ou bien la paroi de l'oviducte sécrète les composés observés dans sa lumière. Quelques faits légitiment cette seconde hypothèse : analogies cytologiques entre les parois de l'oviducte et de la glande; concentration de certains composés (indols) contre l'apex des cellules oviductaires, présence de nodules centraux dans l'oviducte seul, existence temporaire de sphérules dans les cellules oviductaires, enfin existence de sécrétions élaborées par l'oviducte en l'absence de glande (larve et imago immature). Pour déterminer la part éventuelle de l'oviducte dans la sécrétion de l'oothèque, il s'est avéré nécessaire de procéder à l'ablation de la glande collétérique, 48 h après la mue imaginale. Trois semaines après l'ablation, nous avons constaté la production d'une oothèque aussi volumineuse que celle des femelles normales. L'étude histologique montre que les produits de sécrétion sont identiques dans l'oviducte opéré et dans l'oviducte pourvu de sa glande annexe.

*En conclusion*, il existe à tous les stades larvaires une sécrétion composée de protides et de polysaccharides, ayant l'oviducte pour origine. Les modifications histologiques qui vont donner au conduit glandulaire ses caractères définitifs débutent avant la mue imaginale. Pendant toute la vie sexuelle de l'imago, le conduit génital est rempli d'une sécrétion composée de polysaccharides et surtout de protides. L'étude expérimentale démontre que les glandes collétériques ne sont responsables que pour une faible part de la sécrétion. Chez cet Acridoïdea, le système glandulaire sécrétant l'oothèque comprend donc l'ensemble des oviductes et des glandes qui leur font suite.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) Hirowo-Ito, *Arch. Anat. micr.*, 20, n° 3, 1924, p. 343-460.

(2) B. Baccetti, *Att. Acad. Naz. Ital. Entom.*, 8, 1960, p. 112-136.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.,*
*Faculté des Sciences, Paris.*)

PARASITOLOGIE. — *Contribution à l'étude biologique des Diptères sarcophagidés parasites d'Acridiens : ponte de larves et infestation de l'hôte par le* Blæsoxipha berolinensis *Vill.* (1). Note (*) de Mme **Jacqueline Léonide**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les travaux concernant la biologie des Diptères sarcophagidés parasites d'Acridiens sont très nombreux et épars, mais les données relatives au comportement des femelles pondeuses de larves y sont réduites.

*Blæsoxipha* (*Gesneriodes*) *lineata* Fall. est une des espèces les mieux étudiées et a fait l'objet de nombreuses publications parmi lesquelles les travaux russes ont une importance notable. G. Remaudière (1947) et R. Rœhrich (1951), en France, ont repris et complété la description de l'éthologie de cette espèce, mais n'ont pu observer la pénétration des larves I dans leur hôte.

La connaissance du comportement de « parturition », du lieu et du mode de pénétration des larves, s'est précisée peu à peu pour d'autres espèces. N. I. Baranoff (1925), N. G. Olsoufiev (1929), A. A. Zakhvatkin (1954) ont montré avec précision que certains *Blæsoxipha* déposent leurs larves dans la région génito-anale de l'hôte et ont noté l'existence chez la femelle d'un comportement d'accoutumance. G. J. Spencer et E. R. Buckell (1957) ont analysé avec beaucoup d'esprit critique l'expulsion de larves par un certain nombre de Sarcophagidés. On trouve également dans la publication de R. W. Smith (1958) des descriptions précises du processus d'attaque des hôtes, en particulier chez *Protodexia hunteri* (Hough) et *Tephromyiella atlanis* (Ald).

Récemment, on doit à deux Argentins : I. S. De Crouzel et R. G. Salavin (1958-1961) une très intéressante étude détaillée et complète du mode de ponte de divers Sarcophagidés américains, entre autres : *Servaisia arteagai* (E. E. Blanchard) et *Acandotheca neuquenensis* (E. E. Blanchard). Ils ont observé que l'infestation s'effectue en deux temps. D'abord la Mouche réalise une série de manœuvres ayant pour effet d'accoutumer l'hôte à sa présence et de pouvoir l'approcher sans l'effrayer. Puis, dans un deuxième temps, *S. arteagai* profite du moindre mouvement propice de l'Acridien pour introduire son ovipositeur dans la cavité buccale et y déposer ses larves, tandis que *A. neuquenensis* les place entre les valves de l'appareil génital de l'hôte.

Mes recherches entreprises sur ce sujet dans le Sud de la France, m'ont permis d'obtenir le cycle complet du *Blæsoxipha berolinensis* Vill., parasite du *Chorthippus* (*Glyptobothrus*) *bicolor* (Charp.). J'ai pu étudier en particulier, son comportement de ponte dont l'aspect essentiel est l'existence

d'un phénomène d'accoutumance précédant l'inoculation des larves dans le corps de l'hôte, comme le montre l'expérience suivante :

Une femelle de *C. bicolor* saine est placée dans un cristallisoir recouvert d'une vitre. Elle évolue tranquillement. Tantôt marchant, tantôt sautant, elle parcourt le fond de l'enceinte et essaie de grimper aux parois. Une femelle de *B. berolinensis* introduite dans le récipient ne provoque aucune réaction visible. La Mouche se dirige aussitôt vers l'extrémité postérieure du Criquet et se place dans son alignement, la tête à une très faible distance (1 à 2 mm) des valves de l'oviscapte. Elle est parfois si près qu'elle disparaît à demi sous l'extrémité des élytres de l'Orthoptère. Si ce dernier ne bouge pas, elle s'immobilise dans cette position. S'il se déplace lentement, elle le suit, l'accompagnant dans ses moindres mouvements; la tête tournée dans la direction qu'il prend, elle semble le surveiller très étroitement. S'il saute, la Mouche peut ne plus se retrouver dans la position recherchée, mais au contraire à côté de la région antérieure du *C. bicolor*. Elle l'observe alors pendant un moment, par de très faibles oscillations de la tête, puis regagne la position postérieure soit très lentement, soit par petits bonds sans cesser de le regarder. Après un temps plus ou moins long, durant lequel les manœuvres décrites ci-dessus se répètent, la Mouche finit par se placer derrière le Criquet, sans que celui-ci s'en inquiète, et l'on peut parler d'un phénomène d'accoutumance. L'Orthoptère comme sentant une présence derrière lui, étire son abdomen, ce qui l'amène au contact de la Mouche. Celle-ci, nullement effrayée, profite de l'occasion pour poser une de ses pattes antérieures sur la tarière de l'Acridien et ceci plusieurs fois de suite. A un moment donné, le Diptère semblant utiliser les mouvements propices de l'hôte, se retourne brusquement et glisse son oviscapte entre les valves génitales du *C. bicolor* qu'il abandonne aussitôt. Le Criquet s'enfuit d'un bond, étire son abdomen, écarte et rapproche alternativement les valves de oviscapte, se frotte vigoureusement à l'aide de ses pattes métathoraciques, bat des ailes, comme pour se dégager d'une gêne.

Ce comportement a été observé autant de fois qu'on a mis la Mouche en présence d'un Criquet femelle. A la suite d'expériences trop peu nombreuses, il ne m'est pas possible de dire si un tel comportement se manifeste en présence d'un Criquet mâle. Un fait est cependant à remarquer : tous les individus parasités trouvés dans la nature étaient du sexe femelle.

Immédiatement après l'attaque, un examen à la loupe binoculaire des derniers segments abdominaux de l'hôte m'a permis de constater la présence de jeunes larves, preuve de la réalité de l'infestation qui s'est déroulée dans un temps très bref comparativement à la durée du processus d'accoutumance (20 mn à 1 h en moyenne). Cette observation montre la plupart du temps, les larves déjà dans l'hôte. On les voit, par transparence, cheminer sous la membrane paraproctale à la base des valves dorsales de l'oviscapte. Certaines évoluent quelquefois à la surface de cette mem-

brane, et le Criquet en se débattant peut les éliminer et les faire tomber. Laissées sur le fond du récipient, dans les conditions ambiantes du laboratoire, ces larves s'immobilisent, se dessèchent et meurent très vite. Cette constatation est tout à fait différente de celle que j'ai notée pour les larves de *B. lineata*. Celles-ci sont capables de survivre plusieurs heures dans les mêmes conditions, hors de l'utérus maternel ou de l'hôte.

La dissection de l'utérus des femelles gravides de *B. berolinensis* révèle la présence d'un nombre de larves relativement faible (une vingtaine) comparé à celui observé chez *B. lineata* (200 et plus).

Compte tenu de la brièveté du temps qui s'écoule entre le dépôt des larves et la constatation de leur présence dans l'hôte d'une part et la forme pointue et saillante de l'oviscapte de *B. berolinensis*, d'autre part, il est tout à fait légitime de penser qu'il y a injection des larves dans le corps de l'hôte, à la base des paraproctes. Un fait analogue a été suggéré par W. W. Middlekauff (1959) pour *Sarcophaga falciformis* Ald. et par R. W. Smith (1961).

Les premières observations détaillées de l'expulsion des larves et de l'infestation des hôtes datent de ces dernières années. Elles font ressortir que les comportements sont très variables selon les espèces et peuvent, dans certains cas, être hautement complexes, spécifiques et bien adaptés, comme en témoigne la relation qui semble exister entre le dépôt des larves (injection des larves en particulier) par *B. berolinensis* d'une part, et le petit nombre et la fragilité de ses larves d'autre part. Comparativement, *B. lineata* possède un grand nombre de larves, très robustes qui, déposées sur le corps de l'hôte, y pénètrent par leurs propres moyens. De telles conduites ne peuvent être l'apanage que de vrais parasites déjà adaptés à leur hôte par un long apprentissage. Et, de ce fait, les espèces du genre *Blæsoxipha* font très bien la transition entre les espèces de Sarcophagidés saprophages ou parasites occasionnels et les Tachinaires, parasites vrais et obligatoires.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) Détermination du Docteur B. Herting, C. I. B. C., Délémont, Suisse.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

PARASITOLOGIE. — *Spinulation des larves* Acanthors d'Acanthocephales : *conséquences phylogéniques et systématiques.* Note (*) de M. **Yves J. Golvan** et Mlle **Françoise Deltour**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En 1956, dans le premier tome de sa *Monographie des Acanthocéphales*, V. I. Petrotschenko exposait ses conceptions taxonomiques. Rompant avec ses devanciers, en particulier avec Anton Meyer et Harley J. Van Cleave, il divisait la classe en trois sous-classes :

*a. Neoechinorhynchinea* dont les Acanthors sont inermes;

*b. Echinorhynchinea* dont les Acanthors portent des crochets uniquement au pôle céphalique;

*c. Gigantorhynchinea* dont les Acanthors présentent, en outre, de petites épines sur toute la surface du tégument.

Cette classification, fondée sur un caractère embryonnaire, avait des visées phylogéniques puisque les deux premières sous-classes ne comprenaient que des formes « primitives » dont les hôtes intermédiaires puis les hôtes définitifs étaient « aquatiques » alors que la troisième sous-classe, considérée comme la plus évoluée, ne comptait que des formes inféodées à des hôtes « terrestres ». Dans le volume de son *Systema Helminthum* consacré aux Acanthocéphales, Satyu Yamaguti (1963) adopte le même point de vue. Cependant Jean G. Baer (1959) et nous-mêmes avons déjà fait connaître les difficultés que soulève une telle systématique établie sur la place occupée dans l'échelle zoologique par les hôtes définitifs et sur leur éthologie. Comme l'a bien montré Louis Euzet à propos des Cestodes de Sélaciens, le parallélisme évolutif du couple hôte-parasite n'est exact que dans les groupes de parasites anciens adaptés à des hôtes eux-mêmes anciens. Au contraire, dans les groupes de parasites récemment adaptés, il n'existe aucune corrélation entre la phylogénie de l'hôte définitif et celle du parasite qu'il héberge.

L'étude systématique des embryophores d'Acanthocéphales, tant frais que colorés, en microscopie ordinaire, en contraste de phase et en microscopie interférentielle nous ont appris :

— que les Acanthors ne sont pas des embryons hexacanthes et que les tentatives faites en les tenant pour tels afin de rapprocher les deux groupes (Van Cleave, 1941) sont vaines;

— que les crochets céphaliques sont répartis de part et d'autre d'une fente sub-apico-ventrale (future zone sensorielle de l'apex du rostre). Il existe toujours deux grands crochets médians; les autres, de taille décroissante, se répartissent selon des spires à disposition quinconxiale;

— qu'il est inexact que les Acanthors des genres inféodés à des hôtes « aquatiques » soient dépourvus d'épines sur le reste de leur tégument. Les schémas ci-contre montrent que les Acanthors de *Pseudoporrorchis*

*centropi* et *Acanthocephalus madagascariensis* ont une spinulation identique. La première espèce est un parasite de Cuculliforme (*Centropus*) et l'autre de Grenouille (*Rhacophorus*). La morphologie de l'embryophore témoigne, dans le premier cas d'un cycle « terrestre », dans le second d'un cycle « aquatique ». L'Acanthor d'*Arhythmorhynchus*, parasite d'Oiseaux limicoles, possède, au pôle postérieur, de grosses épines et de fines épines

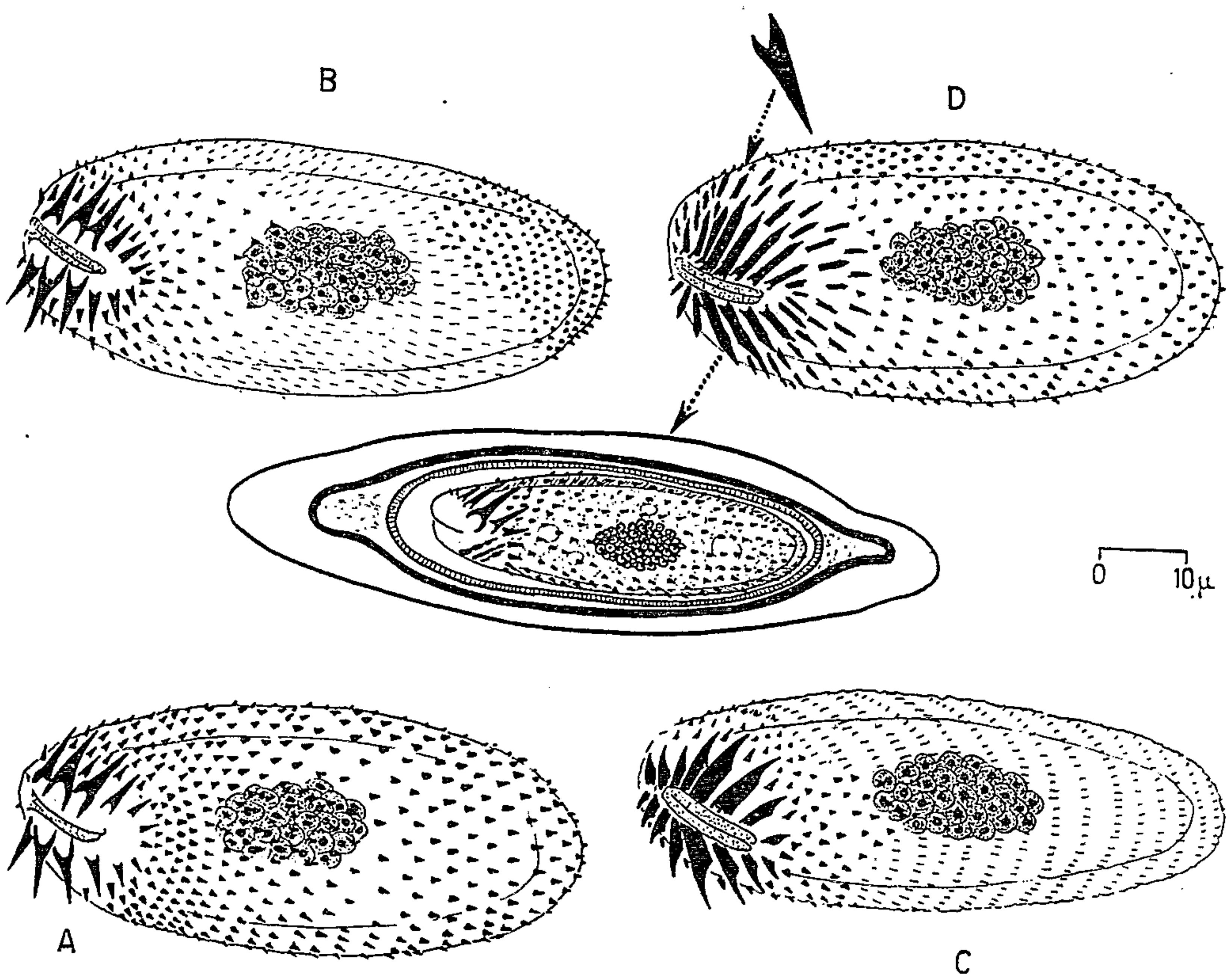



Fig. A à D.

A, Acanthor de *Pseudoporrochis centropi* (Porta, 1910), Joyeux et Baer, 1935 (Madagascar); B, Acanthor d'*Arhythmorhynchus* sp. de Madagascar; C, Acanthor de *Corynosoma villosum* Van Cleave, 1935 (Alaska); D, Acanthor de *Acanthocephalus madagascariensis* n. sp. avec l'embryophore entier et un grand crochet céphalique. L'échelle se rapporte au seul embryophore.

sétiformes sur le reste de la surface tégumentaire. L'Acanthor de *Corynosoma villosum*, parasite de la Loutre de mer ne possède que ces petites épines sétiformes. Selon Petrotschenko, la première espèce est un *Gigantorhynchinea* et les trois autres des *Echinorhynchinea*.

On peut conclure que, sur ce seul caractère de spinulation de la larve Acanthor, il est impossible d'établir des divisions au niveau de la sous-classe ou de l'ordre. On en viendrait ainsi à négliger d'autres traits anatomiques majeurs, dont certains se rattachent également à des structures embryonnaires.

Cependant, bien qu'il s'agisse là de formations provisoires, on ne peut qu'être frappé par les faits suivants :

— les crochets céphaliques des Acanthors sont peu nombreux et disposés en quinconce selon des spires, comme les crochets définitifs du rostre des adultes des formes primitives;

— les épines cuticulaires des Acanthors sont aussi disposées en quinconce comme les épines du tronc des adultes également primitifs;

— lorsque la spinulation tend à disparaître à l'intérieur d'un groupe systématique on constate que cette perte des épines se fait dans le même ordre chez les Acanthors et chez les adultes : d'abord celles de la partie moyenne du tronc, puis celles de l'extrémité postérieure et enfin celles de l'extrémité antérieure. On aboutit ainsi à des formes inermes qu'on doit alors considérer comme les plus évoluées.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(*Institut de Parasitologie de la Faculté de Médecine de Paris.*)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude comparative de l'utilisation des réserves vitellines dans les cellules embryonnaires diploïdes et triploïdes d'un Amphibien Urodèle, en culture* in vitro. Note (*) de Mme **Anne-Marie Duprat**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans son ensemble, l'utilisation des réserves deutoplasmiques est aussi rapide ou même plus rapide dans les cellules triploïdes que dans les cellules diploïdes.

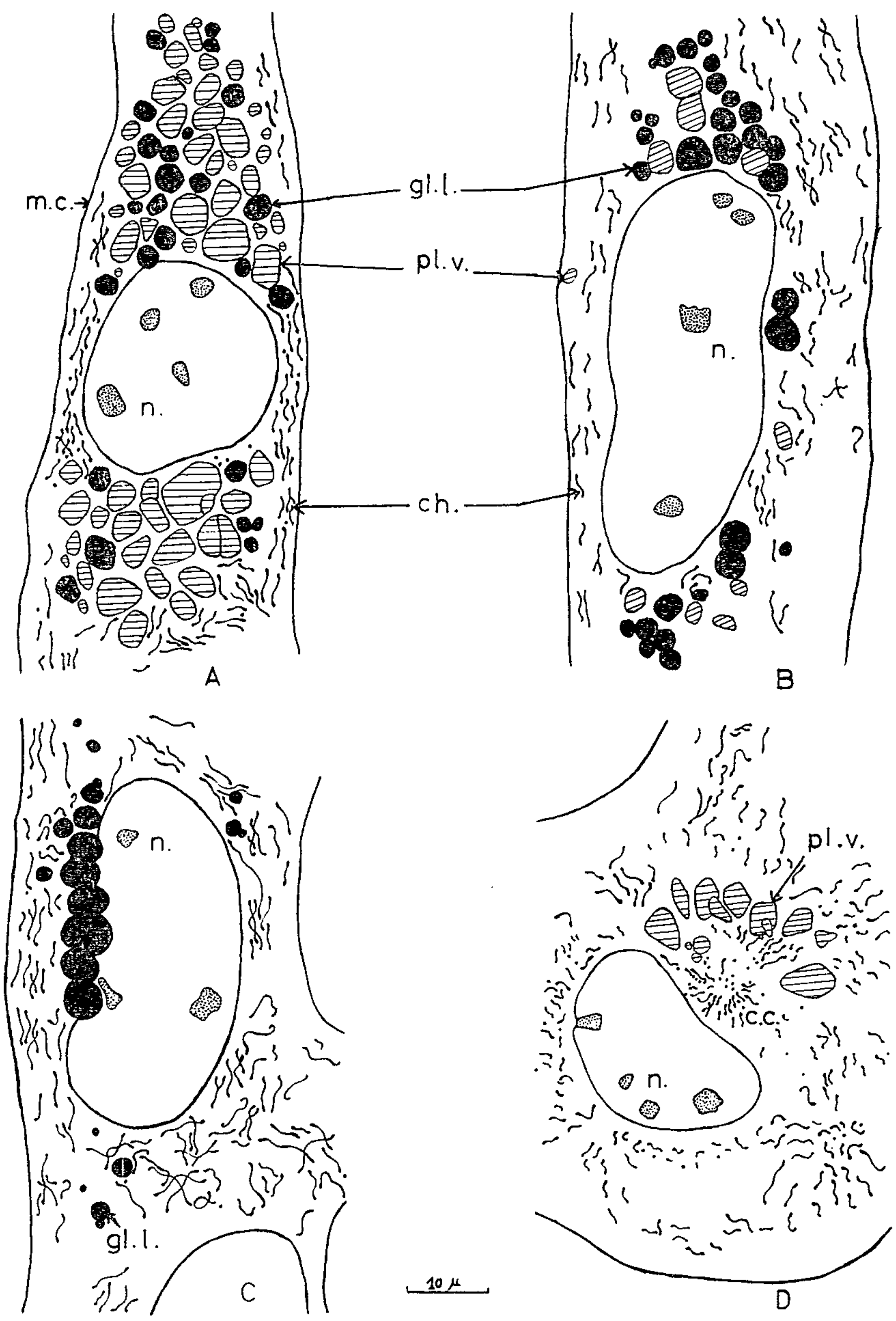
La technique de Jones et Elsdale [1] nous a permis de cultiver *in vitro* des cellules embryonnaires diploïdes et hétéroploïdes de *Pleurodeles waltlii* en goutte semi-pendante, en chambre à huile [2]. Des comparaisons antérieures nous ont déjà montré que les fusions entre nucléoles sont plus fréquentes dans les cellules triploïdes que dans les cellules diploïdes [3], et que les cellules aneuploïdes présentent des altérations nucléolaires [2]. Nous exposerons ici les premiers résultats concernant la résorption des réserves deutoplasmiques dans les cellules diploïdes et triploïdes.

Les germes triploïdes ont été obtenus en premier lieu par réfrigération d'œufs de femelles normales fraîchement inséminés, pendant 9 à 11 h à $0°/+1°C$ [4]. D'autre part, on a utilisé deux pontes d'une femelle diplo-tétraploïde composées simultanément de petits œufs issus d'oogonies à $2n$ chromosomes et donnant, après méïose et fécondation normales, des individus diploïdes, et de gros œufs issus d'oogonies à $4n$ chromosomes, donnant après méïose et fécondation normales des zygotes triploïdes, comme les œufs de femelles tétraploïdes fécondées par des mâles diploïdes [5]. Deux sortes d'embryons triploïdes ont pu ainsi être obtenues à partir de la même ponte, les petits œufs réfrigérés ayant fourni eux aussi des germes triploïdes.

Au total, nous avons étudié cinq séries de cultures provenant de cinq pontes différentes, soit environ 45 cultures pour chaque ploïdie. Ces cultures ont été réalisées dans le milieu de Steinberg contenant du sérum de cheval [1]. Les observations vitales ont été faites en contraste de phase. Après 10 jours, la plupart des cultures ont été fixées avec le mélange de Champy et colorées selon la technique de Benda (sulfalizarinate de sodium et violet cristal) pour l'étude de leurs enclaves cytoplasmiques.

Ainsi que l'ont montré Jones et Elsdale chez d'autres Amphibiens [1], l'utilisation des réserves vitellines ne commence que lorsque les cellules, auparavant sphériques, se sont étalées sur la lamelle. Les figures A, B, C et D illustrent le processus de résorption des réserves deutoplasmiques par les cellules diploïdes normales. Immédiatement après son étalement,

la cellule est bourrée de plaquettes vitellines et le chondriome y est peu abondant. Peu de temps après apparaissent des globules lipidiques qui se disposent quelquefois radiairement autour du centre cellulaire, en même




Cellules embryonnaires d'origine chordomésoblastique, de type fibroblastique, en culture *in vitro*.

A : 6 jours; B : 9 jours; C et D : 12 jours.

On note la résorption progressive des réserves vitellines et lipidiques et l'accroissement quantitatif du chondriome. Les contours des vacuoles n'ont pas été représentés afin d'éviter de surcharger les dessins.

*c. c.*, centre cellulaire; *ch.*, chondriome; *gl. l.*, globules lipidiques; *m. c.*, membrane cellulaire; *n.*, nucléoles; *pl. v.*, plaquettes vitellines.

temps que s'accroît le nombre des chondriosomes à la périphérie du cytoplasme, les réserves restant groupées autour du noyau dans les cellules les moins allongées. Peu à peu, les plaquettes vitellines sont résorbées à l'intérieur de vacuoles. Les globules lipidiques sont utilisés eux aussi. Certaines cellules, lorsqu'elles ont résorbé presque complètement leurs réserves, ne renferment plus que quelques plaquettes vitellines (*fig.* D), tandis que d'autres ne possèdent que quelques globules lipidiques (*fig.* C). Quand la cellule a épuisé toutes ses réserves, le cytoplasme renferme alors de nombreuses vacuoles à l'intérieur desquelles on observe des particules animées de mouvements browniens.

Pour les cultures issues de femelles $2n$ normales nous n'avons pas noté de différences dans la rapidité d'utilisation des réserves par les cellules diploïdes et triploïdes. Il n'y a pas non plus de décalage entre les rythmes de développement des embryons diploïdes et triploïdes conservés comme témoins. Il semble cependant que les cellules triploïdes présentent en fin d'évolution davantage de globules lipidiques que les cellules diploïdes, et que les cellules triploïdes à lipides sont plus nombreuses que les cellules diploïdes de même type. Corrélativement, un plus grand nombre de cellules contenant uniquement quelques plaquettes vitellines semble caractériser les cultures diploïdes âgées. Toutefois, une étude statistique plus approfondie portant sur un nombre de cultures plus élevé devra être réalisée pour préciser ces différences.

Pour les cultures provenant des pontes de la femelle $2n/4n$, les cellules triploïdes issues des deux types d'œufs ont par contre une avance nette dans l'utilisation des réserves par rapport aux cellules diploïdes. Cette avance se manifeste également ici pour les larves triploïdes après le stade 33 (éclosion) de la table chronologique de Gallien et Durocher [6], par le fait que ces larves sont en avance d'un stade morphologique sur les larves diploïdes de même âge. Ces phénomènes feront l'objet d'une publication séparée [7].

On constate donc que la vitesse globale de l'utilisation des réserves deutoplasmiques est aussi rapide ou même plus rapide dans les cellules triploïdes en culture que dans les cellules diploïdes. C'est là une différence avec les cellules aneuploïdes [2] qui résorbent leurs réserves vitellines beaucoup plus lentement que les cellules diploïdes, les embryons aneuploïdes présentant également un retard dans l'utilisation des réserves par rapport aux embryons diploïdes.

Le métabolisme global des cellules embryonnaires d'Amphibiens quand elles se différencient en culture *in vitro* semble donc bien refléter celui des cellules du germe entier. On peut déjà conclure que les différences physiologiques existant entre germes diploïdes et hétéroploïdes reposent sur une base cellulaire à caractères autonomes. La technique de culture *in vitro* doit convenir parfaitement à l'étude de ces différences.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) K. W. JONES et T. R. ELSDALE, *J. Embryol. exp. Morph.*, 11, 1963, p. 135-154.
(2) J. C. BEETSCHEN et A. M. DUPRAT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3893.
(3) A. M. DUPRAT, A. JAYLET et J. C. BEETSCHEN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1059.
(4) J. C. BEETSCHEN, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 94, 1960, p. 12-127.
(5) J. C. BEETSCHEN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3068.
(6) L. GALLIEN et M. DUROCHER, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 91, 1957, p. 97-114.
(7) J. C. BEETSCHEN (sous presse).

(*Laboratoire de Biologie générale
de la Faculté des Sciences de Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Variations de l'intensité respiratoire et du quotient respiratoire de* Carcinus mœnas *Pennant au cours du cycle d'intermue.* Note (*) de M. **Jean-Paul Truchot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'intensité respiratoire montre des variations importantes au cours de l'intermue et surtout pendant les stades $D_1$ et $D_2$. La chute significative en $D_0$ suggère que l'effet du complexe pédonculaire sur la consommation de $O_2$ est indépendante de l'entrée de l'animal en prémue. Par contre, la diminution du Q. R. en $D_0$ correspond à l'effet de l'ablation des pédoncules oculaires.

Les données obtenues jusqu'ici concernant les variations de l'intensité respiratoire et du quotient respiratoire pendant l'intervalle séparant deux mues chez les Crustacés, manquent le plus souvent de précision et d'homogénéité, faute d'avoir été rapportées à des stades repérables du cycle d'intermue. C'est pourquoi nous avons fait nos mesures en adoptant les subdivisions reconnues par Drach [(1), (2)] et utilisées à sa suite par de nombreux auteurs.

L'intensité respiratoire et le quotient respiratoire ont été déterminés par la méthode manométrique de Warburg sur de jeunes *Carcinus mœnas* pesant de 0,2 à 1,5 g frais, à la température de 24°,5. Les crabes employés sont indifféremment des deux sexes, une étude préliminaire ayant montré que chez les juvéniles, les respirations ne diffèrent pas significativement. Afin d'éliminer les variations diurnes de consommation de $O_2$ mises en évidence par divers auteurs [(3), (4)], les expériences ont été faites toutes à la même heure du jour. Contrairement à beaucoup de travaux faits dans ce sens, intensité respiratoire et quotient respiratoire n'ont pas été suivis sur le même animal parcourant son cycle d'intermue, mais ont été considérés pour un certain nombre d'animaux (10 à 25) au même stade.

1° *Intensité respiratoire.* — Il est connu que les variations de l'intensité respiratoire en fonction du poids de l'animal suivent généralement la relation $O_2 = aP^b$, ou, en coordonnées logarithmiques $\log O_2 = \log a + b \log P$. Ce fait a été très largement vérifié dans nos mesures. L'élimination des variations dues au facteur poids se fait aisément en considérant que pour $P = 1$, $O_2 = a$. Le coefficient $a$ représente donc l'intensité respiratoire d'animaux pesant l'unité de masse que nous avons choisie : 1 g (« weight specific respiration » des auteurs anglo-saxons). Il s'obtient à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression $\log O_2 = \log a + b \log P$ construite sur les points expérimentaux correspondant à une série de mesures faites sur des animaux au même stade. Les poids considérés sont des poids frais. Nous avons porté sur la figure 1 cette intensité respiratoire corrigée pour les stades successifs de l'intermue qui sont représentés avec leurs durées approximatives. En même temps, sont figurés les écarts

statistiques des résultats obtenus. La lecture de cette courbe appelle plusieurs remarques :

*a*. Comme l'avaient déjà constaté plusieurs auteurs [(5), (6)], l'intensité respiratoire est particulièrement élevée pendant les premiers stades qui suivent la mue. Elle se réduit ensuite à une valeur moyenne de 215-220 mm³/h/g pendant la période de stabilité physiologique.

*b*. L'entrée de l'animal en prémue ($D_0$) se manifeste par une chute significative de la consommation de $O_2$, qui tombe à une moyenne

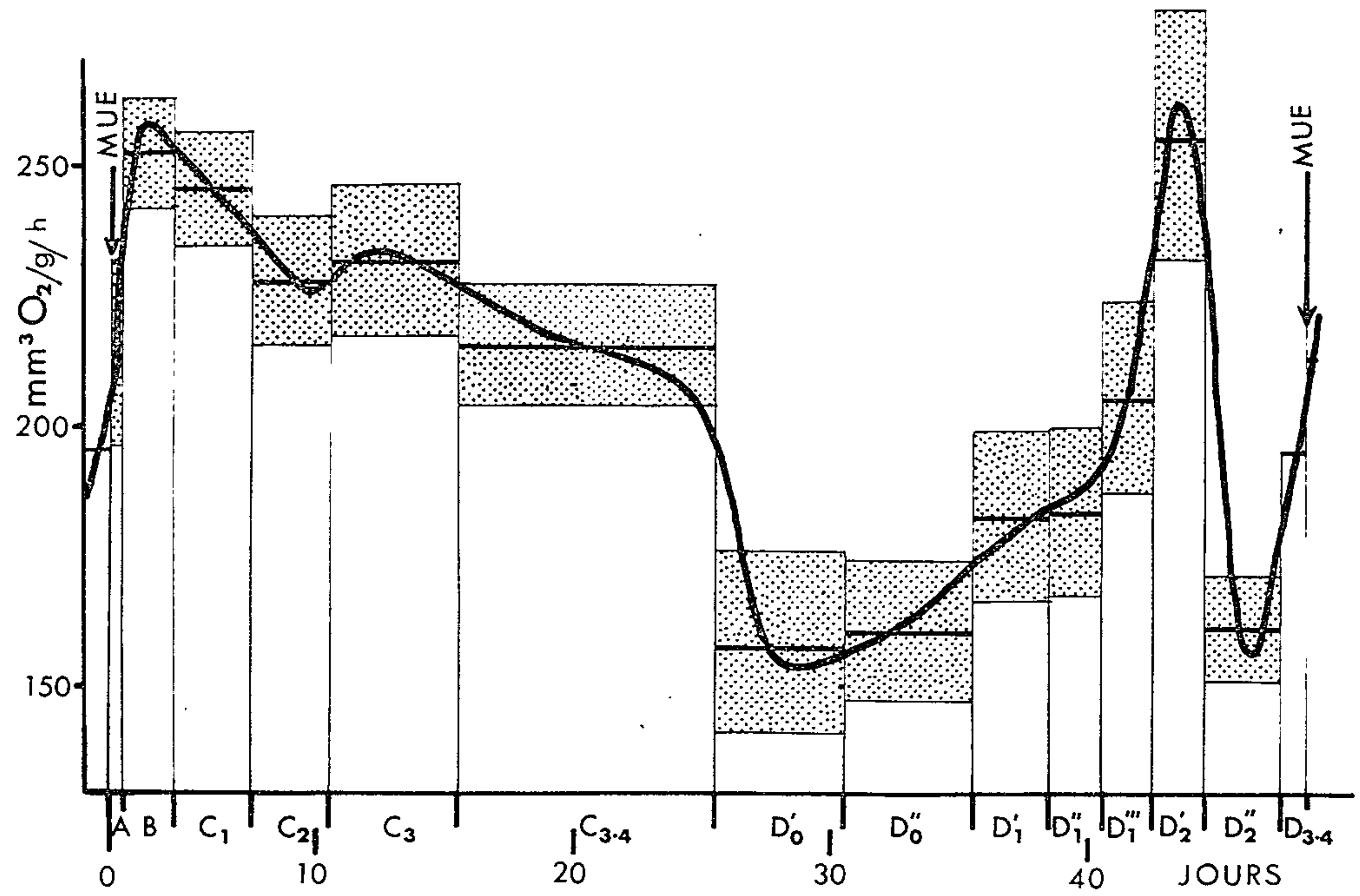



Fig. 1. — Variations de l'intensité respiratoire de *Carcinus mœnas* au cours de l'intermue. On a tenu compte des durées approximatives des divers stades.

de 160 mm³/h/g. Ce fait qui est signalé par Skinner (7) pour des respirations de fragments d'hypoderme en survie suggère l'importance des phénomènes physiologiques qui ont lieu à ce stade.

*c*. L'intensité respiratoire augmente ensuite progressivement jusqu'à un maximum en $D'_2$ suivi d'une chute très significative en $D''_2$. Celle-ci, qui existe également pour les respirations de fragments de muscles de *Carcinus mœnas* in vitro (8) est peut-être en relation avec la baisse de l'activité musculaire qui précède la mue. La consommation de $O_2$ augmente ensuite rapidement en $D_{3-4}$ et pendant l'exuviation jusqu'au stade B.

2° *Quotient respiratoire*. — La quantité de $CO_2$ rejeté nécessaire au calcul du quotient respiratoire a été obtenue par différence entre deux mesures successives effectuées l'une en la présence, l'autre en l'absence d'un absorbant de $CO_2$. Cette méthode très imparfaite explique la grande variabilité des résultats (*fig*. 2). Quelques faits sont néanmoins significatifs.

*a*. Le Q. R. est très élevé pendant les premiers stades qui suivent l'exuviation (A et B). Dans la majorité des mesures, il dépasse l'unité. Ce fait noté par Bliss ([6]) est vraisemblablement en rapport avec les phénomènes métaboliques assurant la calcification de l'exosquelette, phénomènes dont le détail reste à préciser.

*b*. Le Q. R. relativement élevé (0,80) pendant les stades C où l'alimentation est active, témoigne sans doute du stockage de réserves lipidiques pendant cette période.

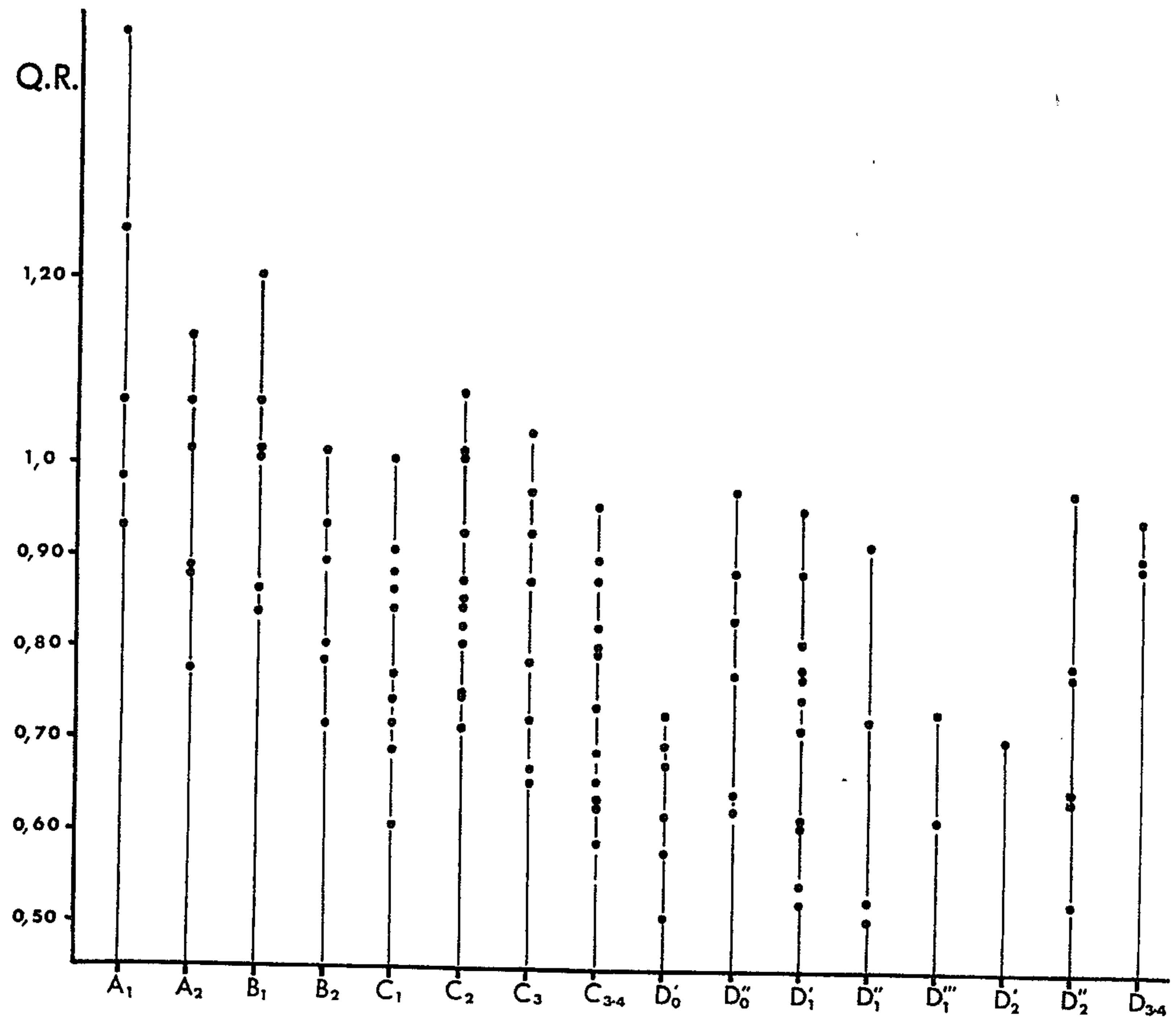



Fig. 2. — Quotient respiratoire de *Carcinus mœnas* pour les divers stades de l'intermue. On a figuré les valeurs expérimentales obtenues pour chaque stade.

*c*. La chute très significative du Q. R. (de 0,76 $\pm$ 0,04 à 0,63 $\pm$ 0,04) entre $C_4$ et $D'_0$ est très caractéristique de changements importants du métabolisme des animaux entrant dans le cycle de prémue. Elle correspond à celle constatée par Bliss ([6]) à la suite de l'ablation des pédoncules oculaires chez *Gecarcinus lateralis*. Elle témoigne peut-être de l'orientation du métabolisme vers une consommation accrue des lipides.

*d*. La diminution progressive du Q. R. pendant les stades $D'_1$, $D''_1$, $D'''_1$, est sans doute en relation avec la conversion progressive des réserves de lipides en glycogène qui sera utilisé pour la synthèse de la chitine ([9]).

3° *Discussion.* — Ces résultats apportent des données précises sur les variations de l'intensité respiratoire et du quotient respiratoire pendant l'intermue de *Carcinus mœnas*. Le fait le plus marquant est la chute significative de l'intensité respiratoire au passage de $C_4$ à $D_0$. L'augmentation de la consommation de $O_2$ constatée par de nombreux auteurs [(5), (6), (10)] et en particulier par Altmann (11) chez *Carcinus mœnas*, à la suite de l'ablation des pédoncules oculaires et interprétée généralement comme liée à l'entrée des animaux en prémue n'existe donc aucunement chez des *Carcinus mœnas* normaux à ce stade. Ce fait est à rapprocher des résultats de Passano et Jyssum (12) qui montrent que l'augmentation de l'intensité respiratoire chez les épédonculés se produit, que l'organe Y soit ou non présent. Nous sommes donc conduit comme ces auteurs à admettre que l'augmentation de la consommation de $O_2$ consécutive à l'ablation des pédoncules oculaires est vraisemblablement indépendante de l'entrée en prémue et due à un facteur endocrine spécifique libéré au niveau des pédoncules oculaires.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) P. Drach, *Ann. Inst. Océanogr.*, 19, 1939, p. 183-194.
(2) P. Drach, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 78, 1944, p. 40-62.
(3) M. Gompel, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 816.
(4) F. A. Brown Jr, M. F. Bennett et H. M. Webb, *J. Cellular Comp. Physiol.*, 44, 1954, p. 477.
(5) H. H. Scudamore, *Physiol. Zool.*, 20, 1947, p. 187.
(6) D. E. Bliss, *Biol. Bull.*, 104, 1953, p. 275.
(7) D. M. Skinner, *Biol. Bull.*, 123, 1962, p. 635.
(8) G. Krishnan, *Proc. Natl. Inst. Sc. India*, 20, 1954, p. 157.
(9) L. Renaud, *Ann. Inst. Océanogr.*, 24, 1949, p. 259-357.
(10) A. G. Bauchau, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 79, 1948, p. 73.
(11) G. Altmann, *Experientia*, 15, 1959, p. 191.
(12) L. M. Passano et S. Jyssum, *Comp. Biochem. Physiol.*, 9, 1963, p. 195.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Transmission de tumeurs chez les Insectes par un acide nucléique extrait des tumeurs.* Note (*) de MM. **Gilbert Matz, Jacques-Henry Weil, Pierre Joly** et **Jean-Pierre Ebel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez *Locusta migratoria* L. (Orthoptère), nous avons obtenu l'apparition de tumeurs après injection d'un acide ribonucléique extrait des tumeurs de cet Insecte.

Nous avons pu montrer dans un travail antérieur (1) que l'injection de sang de sujets malades, de broyats de tumeurs et de broyats filtrés acellulaires étaient capables d'induire la formation de tumeurs malignes au niveau du tube digestif de *Locusta migratoria* L. (Orthoptère). Mais ce résultat méritait d'être précisé. Nous nous sommes proposés de rechercher si le facteur inducteur des tumeurs pouvait être trouvé dans les acides nucléiques extraits des tumeurs. En effet, plusieurs auteurs ont récemment obtenu une cancérisation chez les Vertébrés par inoculation d'acides nucléiques infectieux extraits de tumeurs [(2), (3), (4)].

*Extraction de l'acide ribonucléique.* — Les tubes digestifs ou les muscles d'animaux sains ou d'animaux présentant des tumeurs à la suite de la section d'un nerf sympathique ou d'implantations d'organes (5) sont prélevés et congelés jusqu'au moment de l'extraction. Pour en extraire l'acide ribonucléique, nous avons adapté à ces tissus une méthode que nous utilisons pour l'obtention du RNA (10) de levure (6). Les tissus sont broyés à froid au mortier à l'aide d'alumine, en présence d'une suspension de bentonite à 2,5 %. Le broyat est repris par 5 vol de tampon phosphate 0,1 M, pH 6; NaCl 0,1 M contenant 2 % de dodécylsulfate de sodium et par 5 vol de phénol aqueux 90 % contenant 0,1 % de 8-hydroxyquinoléine. Après 2 h d'agitation, le mélange est centrifugé et l'on recueille la phase aqueuse $S_1$. La phase phénolique est additionnée d'un volume égal de tampon phosphate; on agite le mélange pendant 30 mn et après centrifugation, on recueille la phase aqueuse $S_2$. Les phases $S_1$ et $S_2$ sont réunies et précipitées par addition de 2 vol d'éthanol froid. Le précipité est redissous dans NaCl 0,001 M ou dans un tampon Tris (10), HCl 0,01 M, Mg 0,001 M, pH 7,2, puis on précipite à nouveau par addition de 2 vol d'éthanol. Une nouvelle redissolution suivie de précipitation alcoolique est effectuée pour purifier la préparation. Le précipité de RNA est finalement dissous dans du soluté physiologique et dialysé à + 4° pendant 5 h contre ce soluté. La concentration en RNA de la solution est déterminée par la mesure de l'absorption dans l'ultraviolet à 260 mμ et elle est amenée par dilution aux environs de 1,5 à 2 mg/ml; la solution de RNA est alors prête à être injectée.

Dans certains cas, la solution a été portée à l'ébullition pendant 1 h à 100° ou bien traitée par la désoxyribonucléase (1 μg/ml) ou par la ribonucléase (1 μg/ml) pendant 30 mn à 20°.

Nous avons donc injecté à des séries de 50 jeunes imagos les produits suivants :

— Acide ribonucléique de tubes digestifs d'animaux sains;
— Acide ribonucléique de muscle d'animaux sains;
— Acide ribonucléique « tumoral » (extrait des tumeurs et des tubes digestifs qui portaient celles-ci);
— Acide ribonucléique « tumoral » traité par la chaleur;
— Acide ribonucléique « tumoral » traité par la désoxyribonucléase;
— Acide ribonucléique « tumoral » traité par la ribonucléase;
— Acide ribonucléique de levure.

Chaque animal a reçu une injection de 0,1 ml dans la cavité hémolymphatique et il a été disséqué 12 jours plus tard.

*Résultats.* — Les acides nucléiques extraits des tubes digestifs portant des tumeurs se sont avérés capables de provoquer la formation de tumeurs chez les animaux injectés. 29 animaux sur les 128 ayant survécu à l'opération, soit 22,7 %, ont présenté une ou plusieurs tumeurs atteignant les organes du tube digestif (jabot, intestin moyen, cœcums gastriques, intestin postérieur et rectum) ainsi que les oviductes et les glandes à mucus des femelles. La structure histologique de ces tumeurs est identique à celle décrite antérieurement [7]. L'agent responsable de la transmission des tumeurs est thermolabile puisqu'un chauffage à 100° fait tomber le pourcentage d'animaux malades de 22,7 à 7,4. Le pouvoir infectieux n'est pas altéré par l'action de la désoxyribonucléase (8 animaux tumoraux sur 31). La ribonucléase, par contre, détruit l'agent infectieux puisqu'aucune tumeur n'est apparue chez les 20 animaux ayant survécu. Il semble donc que l'agent responsable de la transmission des tumeurs soit un acide ribonucléique.

Chez les animaux témoins ayant reçu une injection d'acides nucléiques extraits de tubes digestifs d'animaux sains, seulement 2 individus sur 48 présentaient une tumeur à la dissection. Après l'injection des acides nucléiques extraits des muscles de Criquets sains, 2 individus sur 49 avaient développé une tumeur, et une seule tumeur a été trouvée dans le lot de 50 animaux qui avaient reçu une injection de RNA de levure. La comparaison des résultats obtenus avec les RNA extraits d'animaux sains et avec les RNA extraits d'animaux présentant des tumeurs montre clairement que c'est au niveau des tumeurs que se trouve l'acide nucléique responsable de la transmission du cancer.

| | Acides nucléiques infectieux. | | | Acides nucléiques témoins. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Matériel injecté. | Nombre d'animaux en expérience. | Nombre d'animaux présentant des tumeurs. | Pourcentage des animaux malades. | Nombre d'animaux en expérience. | Nombre d'animaux présentant des tumeurs. | Pourcentage des animaux malades. |
| Acide nucléique « tumoral »... | 128 | 29 | 22,7 | – | – | – |
| Acide nucléique « tumoral » après chauffage à 100°..... | – | – | – | 27 | 2 | 7,4 |
| Acide nucléique « tumoral » traité par la désoxyribonucléase.................. | 31 | 8 | 25,8 | – | – | – |
| Acide nucléique « tumoral » traité par la ribonucléase... | – | – | – | 20 | 0 | 0 |
| Acide nucléique de tubes digestifs d'animaux sains.... | – | – | – | 48 | 2 | 4,2 |
| Acide nucléique des muscles d'animaux sains.......... | – | – | – | 49 | 2 | 4,1 |
| RNA de levure............. | – | – | – | 50 | 1 | 2 |
| Totaux........ | 159 | 37 | 23,3 | 194 | 7 | 3,6 |

Le développement de tumeurs après injection d'acides nucléiques témoins peut être interprété de plusieurs manières. Un matériel infectieux peut déjà être présent dans les tissus des animaux sains. D'autre part, un matériel non spécifique peut provoquer des tumeurs lorsque le terrain est favorable [(8), (9)]. Enfin, nous avons constaté que *Locusta migratoria* peut présenter des tumeurs spontanées avec une fréquence comparable à celle observée chez les animaux ayant reçu une injection des divers acides nucléiques témoins. Mais si l'on groupe, d'une part les résultats positifs et, d'autre part, les résultats obtenus chez les témoins, la différence entre les deux pourcentages d'animaux cancéreux est nettement significative ($\chi^2 = 30,5$ alors que la limite est de 3,8).

*Conclusions.* — Nous avons provoqué la transmission de tumeurs chez le Criquet *Locusta migratoria* par injection d'acides nucléiques extraits des tubes digestifs tumoraux. C'est l'acide ribonucléique qui est responsable de cette transmission, puisque celle-ci subsiste après action de la désoxyribonucléase mais est supprimée par la ribonucléase. C'est l'acide ribonucléique des tumeurs qui est l'agent infectieux puisque l'acide ribonucléique des tubes digestifs sains est sans effet significatif. On peut envisager que l'acide ribonucléique infectieux soit un « acide ribonucléique viral »; les premières études au microscope électronique ont en effet montré dans des cellules tumorales la présence de particules ressemblant à des virus.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) G. Matz, *J. Ins. Physiol.*, 10, 1964, p. 141-145.
(2) J. Huppert, F. Lacour, J. Lacour et J. Harel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1950.
(3) Y. Ito, *Virology*, 12, 1960, p. 596-601.
(4) F. Lacour et J. Harel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4231.
(5) G. Matz, J. *Ins. Physiol.*, 6, 1961, p. 309-313.
(6) J. Bakes, N. Befort, J. H. Weil et J. P. Ebel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1964 (sous presse).
(7) G. Matz, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 86, 1961, p. 148-156.
(8) T. F. Hewer et E. S. Meek, *Nature*, 181, 1958, p. 990-991.
(9) G. Rohrborn, *Roux' Arch.*, 150, 1957, p. 115-123.
(10) RNA, acide ribonucléique; Tris, trihydroxyméthylaminométhane.

(*Laboratoire de Biologie générale*
et *Laboratoire de Chimie biologique*,
*de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

BIOSPÉOLOGIE. — *Reproduction et cycle évolutif larvaire des* Aphænops (A. cerberus *Dieck*, A. crypticola *Linder*), *Insectes Coléoptères cavernicoles.* Note (*) de Mme **Sylvie Deleurance** et M. **Édouard-Ph. Deleurance**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Comme chez certaines Bathysciines (*Royerella*, *Paraspeonomus*, *Speodiætus*), le milieu où se reproduit l'*Aphænops* diffère de celui où il vit par ses caractéristiques écoclimatiques. L'hygrométrie y est beaucoup plus élevée, et *fatale* au séjour prolongé de l'imago. De sorte que, dans un élevage non compensé, la survie normale exclut la reproduction, alors que la ponte s'accompagne de la mort des sujets. Signalons qu'en atmosphère trop humide les mâles meurent les premiers, alors que l'inverse se produit dans un excès de sécheresse.

A la différence des Bathysciines, les copulations sont brèves, ce qui pourrait expliquer la rareté de leur observation.

La femelle pond toute l'année, à la cadence approximative d'un œuf par mois [1]. Le développement embryonnaire dure en moyenne 75 jours. Ses stades initiaux requièrent un taux d'humidité extrêmement strict. Après sa naissance, la larve change de milieu et recherche l'écoclimat de l'imago. Cette période de mobilité reste limitée à une dizaine de jours. Après quoi se déclenche la première mue, qui dure à peu près autant. Au deuxième stade, la larve suit la même évolution : 10 jours de mobilité, 10 jours de repos, terminés par la mue.

Au troisième stade son comportement se modifie : elle quitte le biotope et semble plus hygrophile. Sa période de mobilité est du même ordre. Nous n'avons pu obtenir la nymphe et nous ignorons si la larve construit une logette de nymphose. *Pendant toute son évolution, la larve n'absorbe aucune nourriture.*

Le cycle évolutif larvaire de l'*Aphænops*, mis ainsi en évidence pour la première fois, se révèle bien tel que notre étude sur les Coléoptères troglobies [[2], [3]] le laissait prévoir. Il est du type *intermédiaire* : la larve ne mange plus mais mue encore. Et comme chez les Bathysciines, la contraction du cycle s'amorce par la disparition du dernier stade. Si le type intermédiaire présente ici *trois* stades — au lieu de *deux* chez *Diaprysius serullazi* Peyer. — cela tient au fait que chez les Tréchines troglobies du cycle classique, les moins évolués, le nombre des stades est de quatre, alors qu'il est seulement de trois chez les Bathysciines de cette catégorie [4].

On retrouve donc dans le sous-ordre des Adephaga la même évolution que dans celui des Polyphaga : la spécialisation troglobie s'accompagne de l'élaboration d'un œuf volumineux donnant naissance à une larve qui ne s'alimente plus et dont le cycle se contracte par la réduction du nombre des stades, qui débute par les stades terminaux. Cette *convergence* biologique

nous apparaît comme le résultat de l'influence des conditions du milieu dans la vie cavernicole.

Par rapport à l'évolution que nous avons dessinée chez les Bathysciines, on relèvera que l'*Aphænops* représente une étape beaucoup *moins* avancée que le *Speonomus longicornis* Saulcy. Sur cette base, si l'on est en droit de le considérer comme le plus évolué des Tréchines, il devient incorrect de le regarder comme le plus hautement spécialisé des Coléoptères de la chaîne pyrénéenne (5).

On signalera finalement l'absence de logette de mue, particularité si caractéristique du développement larvaire des Bathysciines. La construction de telles logettes a donc la valeur d'un caractère éthologique lié à la sous-famille.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) M. Cabidoche (*Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4991) affirme que les *Aphænops loubensi* Jean. et *cabidochei* Coif. ont un cycle de reproduction annuel, mais en précisant « pour la cavité étudiée ». Cette restriction laisse supposer une confusion chez l'auteur entre les conditions favorables à la ponte — qui peuvent être localement saisonnières — et les caractères *biologiques* de l'espèce qui peut avoir — ou non — un cycle de reproduction saisonnière.

(2) S. Deleurance-Glaçon, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12e série, 5, 1963, p. 1-172.

(3) S. Deleurance-Glaçon, *Ann. Spéléol.*, 18, no 2, 1963, p. 227-265.

(4) Rappelons qu'on connaît des Carabiques épigés à trois stades larvaires dans les genres *Carabus, Calosoma, Lebia* (M. Sturani, *Mém. Soc. Ent. Ital.*, 41, 1962, p. 85-202).

(5) A. Vandel, *Biospéologie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie de Marseille,*
31, *chemin J.-Aiguier, Marseille,* 9e.)

# *ERRATUM*

(*Comptes rendus* du 27 janvier 1964.)

Note présentée le 20 janvier 1964, de M. *Gabriel Lombard*, Sur la vision des sources lumineuses incolores et colorées par messages binaires issus de récepteurs bipolaires. (Théorie des signaux rétiniens binaires) :

Page 1330, 4e et 5e lignes, *au lieu de* en proportions diverses des flux jaune (575) et bleu (460) on obtient les variétés de vert comprises entre ces deux longueurs d'onde, *lire* en proportions diverses des pigments jaune et bleu on obtient les variétés de verts comprises entre ces deux couleurs.

VIROLOGIE. — *Vaccins interférentiels contre les maladies à virus : une nouvelle méthode d'immunisation.* Note (*) de M. **Pierre Lépine**, Membre de l'Académie.

L'étude analytique du mode d'action des vaccins antirabiques nous a conduit à définir et à généraliser une nouvelle méthode d'immunisation contre les maladies à virus reposant sur l'établissement d'une interférence, soit entre les virions actifs et les virions inactivés d'un même virus, soit entre des virus actifs ou inactivés appartenant à des espèces différentes mais présentant entre eux une communauté antigénique.

Nous avons montré en 1935 [1] que les vaccins antirabiques phéniqués étaient capables pendant toute la période où ils montraient une activité immunogène suffisante de provoquer, s'ils sont injectés directement dans le cerveau du lapin, des lésions typiques de la rage fixe, mais dans des territoires limités et sans communiquer la rage à l'animal. Nous avions conclu que le virus rabique était, sous l'influence de l'acide phénique, amené à un état d'inactivation partielle empêchant la généralisation de l'infection rabique au système nerveux. D'autres recherches nous montraient cependant [2] qu'en employant un certain nombre d'artifices (tels que la congélation) il était possible de mettre en évidence, dans ce même vaccin, du virus rabique susceptible de déterminer la rage chez l'animal et dépourvu d'atténuation.

La quantité de virus actif persistant dans le vaccin antirabique phéniqué peut être mesurée, notamment par injection cérébrale au souriceau. Elle est généralement supérieure à $10^1$ et ne dépasse normalement pas $10^2$ particules infectantes par millilitre. Si l'on prépare par dilution convenable d'un virus fixe une suspension de virus au titre indiqué, on constate à la fois qu'elle provoque régulièrement la rage par voie intracérébrale et qu'elle est cependant incapable de produire l'immunité si elle est injectée par voie sous-cutanée. Pour que l'immunisation de l'animal soit possible, il est nécessaire que la faible quantité de virus actif soit associée à une grande quantité de virus inactivé ($10^6$ à $10^7$) qui, de son côté, injectée seule ne donne qu'une immunité faible et transitoire.

C'est donc l'association dans une même préparation d'une petite quantité de virions actifs et d'une grande quantité de virions inactivés qui permet l'établissement d'une solide immunité antirabique. Des expériences récentes [3] ont établi que le même phénomène s'observait quel que soit le mode d'inactivation chimique (formol, β-propiolactone) appliqué au virus rabique.

Une longue expérimentation nous a permis de généraliser le principe et d'aboutir à la conception des vaccins interférentiels. Ces derniers sont

applicables parallèlement aux autres méthodes déjà connues (c'est-à-dire : vaccins inactivés, vaccins atténués et vaccins sensibilisés), à l'immunisation dans les maladies à virus.

Le principe des vaccins interférentiels repose sur le fait qu'un phénomène d'interférence, c'est-à-dire d'exclusion partielle ou totale, peut se produire, soit entre des virus apparentés ayant un certain degré d'immunité croisée, soit entre les virions inactivés et les virions actifs d'un même virus. Les phénomènes d'interférence ont été utilisés pour protéger des espèces sensibles à un virus, soit par des espèces atténuées du même virus, soit par des virus apparentés ayant une moindre virulence : ainsi protège-t-on les plants de pommes de terre contre les souches virulentes du virus X au moyen d'une prémunition par des souches atténuées du même virus, le Lapin contre la myxomatose au moyen de l'inoculation préalable d'une souche de virus du fibrome de Shope, ou l'Homme contre la variole au moyen de la vaccine. Mais il ne s'agit dans ces différents cas que de modalités d'application des vaccins à virus atténués.

Les vaccins interférentiels relèvent d'un principe différent qui est l'administration simultanée d'une quantité élevée de virus inactivé servant d'antigène pour provoquer le départ de l'immunité et d'une quantité faible du même virus actif, ou d'un virus apparenté ayant avec le premier une communauté antigénique, pour obtenir le complément et le renforcement de l'immunité provoquée par l'antigène inactivé, tout en limitant par interférence le domaine d'action du virus actif.

Les essais pratiqués nous ont montré qu'avec tous les virus appartenant au genre des Myxovirus, dont on connaît l'aptitude à provoquer l'apparition d'interféron dans les cellules, la préparation du vaccin interférentiel est relativement aisée : elle s'est montrée applicable en particulier aux virus de la grippe, des oreillons, de la maladie de Newcastle, de la rougeole. Il est intéressant de remarquer que le virus rabique, point de départ de ces recherches, doit dorénavant être considéré comme un Myxovirus [Lépine et Atanasiu ([4])].

Mais l'application des vaccins interférentiels n'est pas limitée aux seuls Myxovirus, et l'expérience montre qu'elle est valable également pour les autres virus, à la seule condition que la durée d'incubation normale de la maladie soit supérieure au délai nécessaire pour provoquer le phénomène d'interférence. En ce cas, et en prenant pour exemple le poliovirus, les quantités de virus actif et inactivé mises en présence et administrées simultanément sont calculées de telle façon qu'on donne la quantité de virus inactivé permettant d'obtenir l'apparition de l'interférence puis de l'immunité dans le moindre délai, et la quantité la plus faible du virus actif ou atténué qui assure une incubation prolongée de la maladie apparente ou inapparente.

En d'autres termes, on s'arrange pour que la durée de l'incubation de l'infection, apparente ou non, qui serait provoquée par le virus actif s'il

était injecté seul soit supérieure à la durée nécessaire pour que le virus inactivé injecté simultanément fasse apparaître, soit la résistance cellulaire due à la production d'interféron, soit les premiers anticorps en réponse à la quantité d'antigène injectée.

Dans la pratique le dosage nécessaire correspond à une différence d'au moins $10^4$, pouvant dépasser $10^6$, entre la quantité de virus actif et la quantité de virus inactivé contenue dans le même vaccin.

Dans le cas particulier du poliovirus, il est possible de réaliser des vaccins interférentiels de type monovalent ou de type polyvalent. Les essais semblent indiquer de meilleurs résultats avec des vaccins interférentiels de type monovalent, les trois types antigéniques étant administrés successivement à quelques semaines d'intervalle en une injection unique pour chacun d'entre eux. Les résultats montrent que l'immunité établie est comparable, quant au niveau des anticorps, à celle obtenue après trois injections de vaccin inactivé suivies d'une injection de rappel.

Les vaccins interférentiels offrent donc à la fois les avantages de l'innocuité assurée par les vaccins inactivés, et le degré élevé d'efficacité généralement obtenu avec les vaccins à virus atténué. Leur rapidité d'action s'apparente à celle de ces derniers.

Les résultats, dans le domaine vétérinaire en particulier, sont analogues à ceux obtenus au moyen des vaccins sensibilisés, sans présenter les inconvénients et les dangers inhérents à la neutralisation d'un virus actif par un immunsérum.

Le principe des vaccins interférentiels est ainsi général et susceptible de larges applications.

(*) Séance du 20 avril 1964.

[1] P. Lépine et V. Sautter, *C. R. Soc. Biol.*, 119, 1935, p. 805.

[2] P. Lépine et V. Sautter, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 192.

[3] Ces expériences seront publiées avec H. Floch et Ch. Vialat.

[4] P. Lépine et P. Atanasiu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4783.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Pancréatographie par voie veineuse. Étude expérimentale.* Note (*) de MM. **Henri Desgrez**, **Guy Ledoux-Lebard**, **Fernand Heitz**, **Henri Atlan**, **Jacques Rosier**, **Abraham Behar** et **Michel Ariès**, présenté par M. Gaston Cordier.

La pancréatographie, c'est-à-dire la radiographie du pancréas rendu opaque aux rayons X par un médicament dont la molécule contient des atomes de poids atomique élevé, suppose qu'une telle substance introduite dans le sang à une dose tolérable, est épurée vers le duodénum par la voie pancréatique. En raison de sa taille, et parce que le pancréas des carnivores est mieux individualisé, c'est le Chat que nous utilisons comme animal expérimental.

Parmi plusieurs substances essayées, nous retenons l'*Érythrosine B* dont la molécule contient 4 atomes d'iode qui lui confèrent les qualités d'un « produit de contraste » radiologique.

Dans une série d'expériences, la détermination spectrophotométrique qualitative et quantitative du médicament est faite dans le sang et dans la

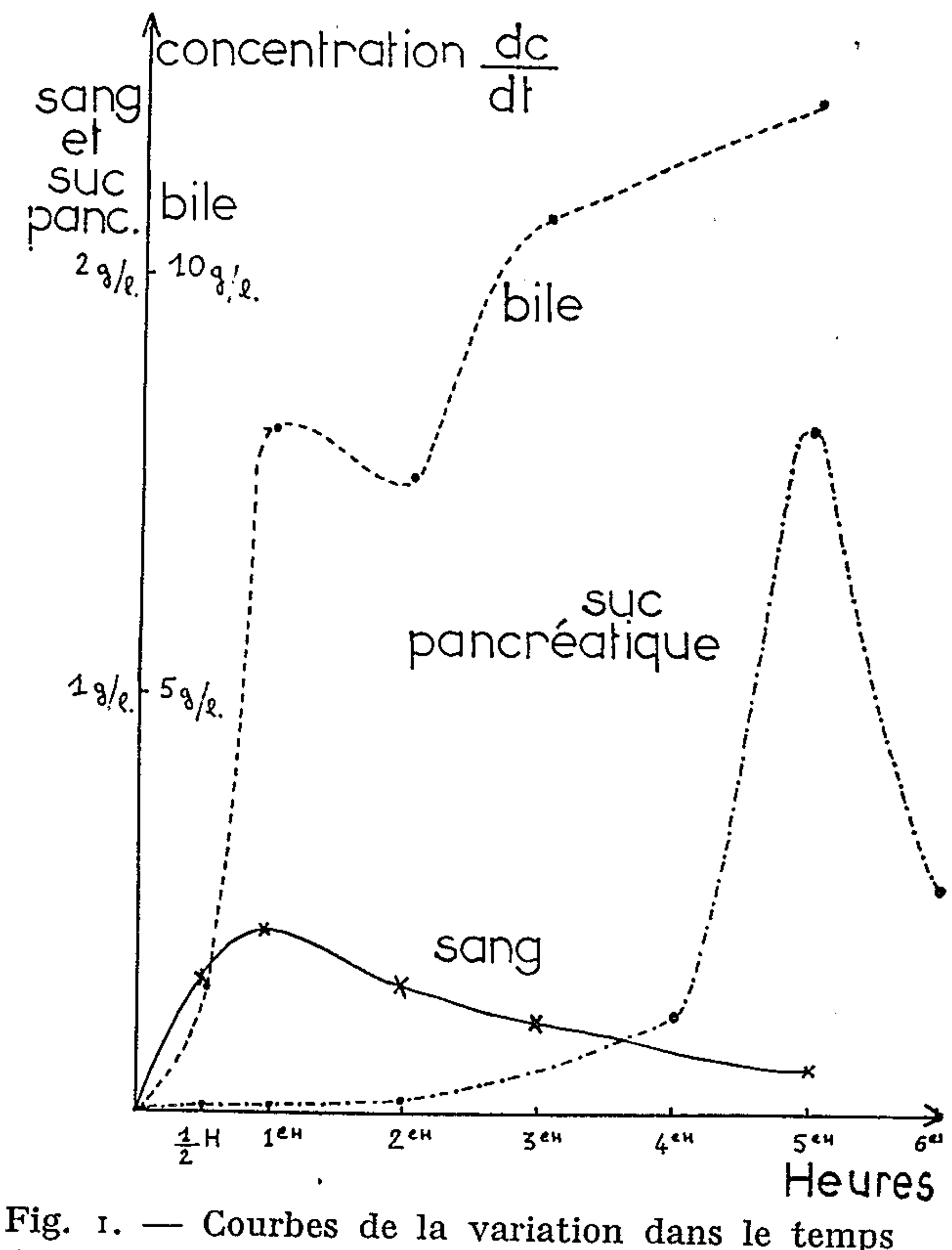



Fig. 1. — Courbes de la variation dans le temps de la concentration de l'*érythrosine B* dans le sang, la bile et le suc pancréatique. Animal d'expérience : le Chat. Dose injectée par voie intraveineuse, 1 g par kilogramme d'animal.

bile et dans le suc pancréatique prélevés par cathétérisme direct du cholédoque et du Wirsung après laparotomie.

Nous constatons que le seuil d'élimination pancréatique de l'*Érythrosine B* varie avec la dose injectée : pour une dose de 1 g par kilogramme d'animal,



Fig. 2.

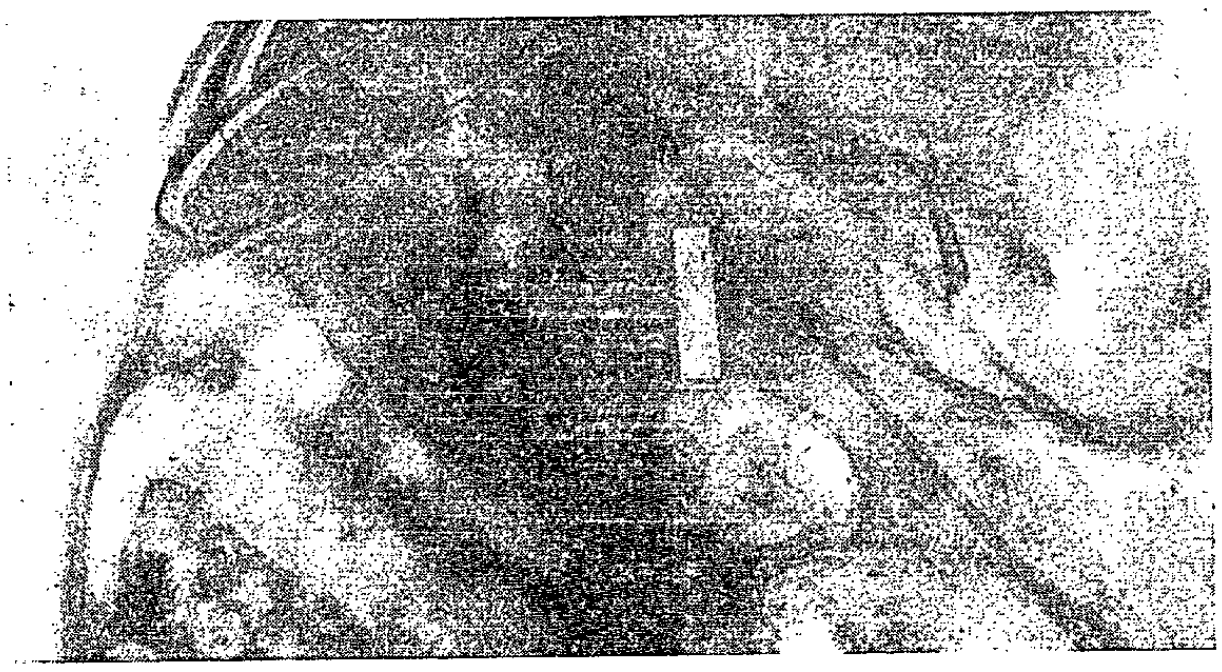


Fig. 3.

Fig. 2 et 3. — Radiographies d'un chat.
Dose injectée : 5 h avant, 1 g d'*érythrosine B* par kilogramme.
Le pancréas forme une ombre en écharpe, prévertébrale et droite. Le cholédoque et le Wirsung sont drainés. L'index rectangulaire latéro-vertébrale est un repère topographique.

la concentration du colorant dans le suc pancréatique atteint 1 g pour 1000. A la dose de 0,40 g/kg, la concentration tombe à 0,20 g pour 1000. Cette concentration est variable dans le temps; le graphique rapporté sur la figure 1 montre qu'elle passe par un maximum 5 h après l'injection intraveineuse du médicament, et qu'à ce moment le sang est presque épuré : il se produit un phénomène de stockage pancréatique.

Les radiographies reproduites ici ont été faites sur le chat 5 h après injection intraveineuse d'*Érythrosine B* à la dose de 1 g par kilogramme d'animal. Le pancréas est préalablement fixé chirurgicalement à la paroi et son extrémité céphalique est repérée par un index rectangulaire. Il apparaît opacifié en totalité (*fig.* 2 et 3).

Sur la souris, l'étude pharmacologique de l'*Érythrosine B* dissoute dans l'eau distillée et introduite par voie veineuse donne une dose léthale 50 (mort de 50 % des animaux) de 375 mg par kilogramme d'animal. Nous avons vérifié sur le Chat qu'une opacification radiologique du pancréas pouvait encore être obtenue avec une dose de l'ordre de 0,04 g/kg.

*Conclusion.* — La pancréatographie par voie veineuse est possible sur l'animal. Dans les limites de notre expérimentation, faite sur le Chat, c'est l'*Érythrosine B* qui nous a donné les meilleurs résultats.

(*) Séance du 20 avril 1964.

RADIOBIOLOGIE. — *Effet inhibiteur de la cystéamine sur la consommation d'oxygène de l'intestin embryonnaire du Poulet en culture organotypique.* Note (*) de M. **Jean-Michel Kirrmann**, présentée par M. Étienne Wolff.

La cystéamine (0,065 M) inhibe de 40 % la consommation d'oxygène de l'intestin embryonnaire de Poulet en culture organotypique. Cette substance ayant des propriétés radioprotectrices contre l'action des rayons X sur ce même organe [(1), (2)], on peut supposer que l'inhibition respiratoire observée joue un rôle dans le mécanisme de l'action radioprotectrice exercé par la cystéamine.

Le problème du mode d'action des radioprotecteurs sulfhydrylés tels que la cystéamine est une question très controversée. Ce corps possède en effet plusieurs propriétés susceptibles de diminuer l'effet biologique des radiations ionisantes. Dans des travaux antérieurs [Kirrmann (1), (2)] nous avons montré que la cystéamine était capable de protéger dans une certaine mesure l'intestin embryonnaire de Poulet en culture organotypique contre l'effet des rayons X. Ce résultat montrait que cette substance agissait directement sur l'organe irradié; il restait à savoir de quel type était cette action. Le fait que l'anoxie était aussi capable de réduire les radiolésions nous a incité à rechercher l'effet de la cystéamine sur la consommation d'oxygène de l'intestin de Poulet cultivé *in vitro*.

*Matériel et Méthode.* — L'intestin entier d'un embryon de Poulet de 13 jours d'incubation est mis en culture sur milieu gélifié selon la méthode de Wolff et Haffen (3), et sa respiration mesurée avant et pendant le traitement par la cystéamine. Nous effectuons cette mesure à l'aide de microspiromètres constitués d'un tube de verre gradué ajusté sur le récipient de culture, le tout étant placé au bain-marie à 38°C. Le déplacement d'un index coloré, introduit dans le tube, indique la consommation d'oxygène de l'organe explanté. La respiration en fonction du temps est exprimée par rapport à l'azote total de l'explant, mesuré par action du réactif de Nessler.

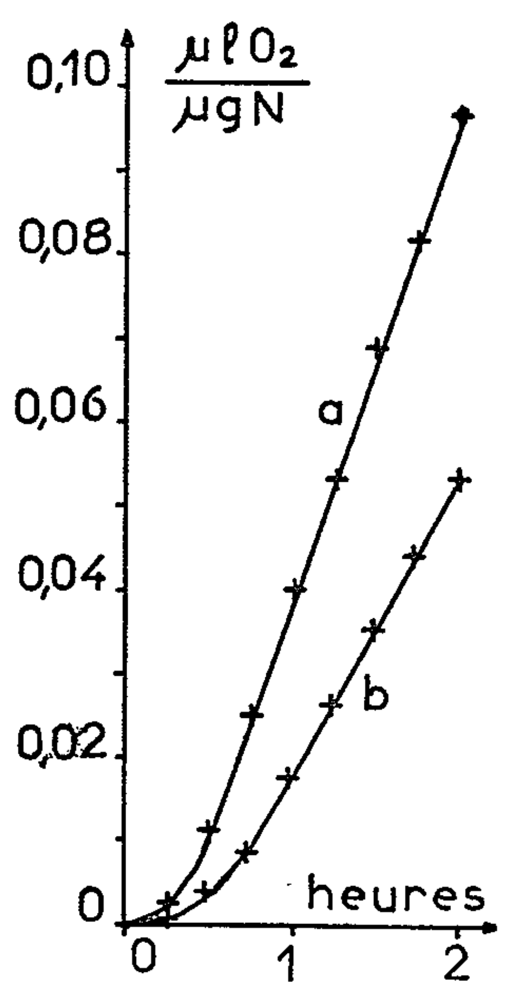
*Résultats.* — Le tableau I indique les valeurs moyennes de l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau I.

*Consommation d'oxygène de l'intestin embryonnaire de Poulet avant et après action de la cystéamine.*

| Traitement. | Consommation d'oxygène ($\mu l\,O_2/\mu g\,N.h$). Avant le traitement. | Après le traitement. | Azote total ($\mu g$ N). | Nombre de cas. |
|---|---|---|---|---|
| Témoins (1 goutte eau distillée) | 0,053 | 0,052 | 3 290 | 7 |
| Cystéamine (1 goutte 0,016 M) | 0,061 | 0,057 | 2 535 | 5 |
| Cystéamine (1 goutte 0,065 M) | 0,055 | 0,033 | 8 825 | 21 |

Il apparaît que la cystéamine, à la concentration de 0,065 M, inhibe de 40 % la consommation d'oxygène des explants, qui passe de 0,055 à 0,033 $\mu l O_2/\mu g N.h$ sous l'influence de cette substance (*fig.* 1). Cette action n'est pas due à l'immersion partielle qui accompagne l'application de la substance, car l'eau distillée ne modifie pas la respiration des explants; elle n'est pas due non plus à des échanges gazeux provoqués par une oxydation éventuelle de la cystéamine en solution pendant la durée de la mesure, car une goutte de solution déposée sur un milieu sans explant ne montre ni dégagement ni absorption gazeuse.




Courbes représentatives de la consommation d'oxygène moyenne des explants avant (*a*) et après (*b*) application d'une solution de cystéamine (0,065 M).

Le tableau II indique la répartition de fréquence de l'inhibition respiratoire des différents explants après application de cystéamine.

TABLEAU II.

*Répartition des pourcentages d'inhibition respiratoire après action de la cystéamine* (0,065 M).

| Pourcentage d'inhibition respiratoire. | Nombre de cas. |
|---|---|
| 0 à 9 | 1 |
| 10 à 19 | 1 |
| 20 à 29 | 3 |
| 30 à 39 | 5 |
| 40 à 49 | 6 |
| 50 à 59 | 5 |

Ces résultats permettent de conclure que : 1° la cystéamine exerce un effet inhibiteur sur la consommation d'oxygène de l'intestin embryonnaire

de Poulet en culture organotypique. Cette inhibition est de l'ordre de 40 % pour une concentration en cystéamine de 0,065 M; elle est établie dès le début des mesures, soit moins de 1 h après le traitement; 2° la cystéamine agit directement par imprégnation des cellules de l'organe cultivé et non par une modification des conditions circulatoires de l'explant qui est privé de toutes ses connexions vasculaires; 3° ce résultat laisse supposer que l'inhibition respiratoire observée joue un rôle dans le mécanisme de l'action radioprotectrice de la cystéamine, il n'exclut cependant pas la possibilité de l'intervention simultanée d'autres mécanismes.

L'étude de l'influence de la cystéamine sur l'inhibition respiratoire provoquée par les rayons X sur l'intestin embryonnaire du Poulet [(4), (5)] est actuellement en cours.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) J.-M. Kirrmann, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 10, 1962, p. 27-37.
(2) J.-M. Kirrmann, *Bull. Biol.*, 96, 1962, p. 365-472.
(3) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(4) J.-M. Kirrmann et G. Le Douarin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3235.
(5) G. Le Douarin et J.-M. Kirrmann, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2917.

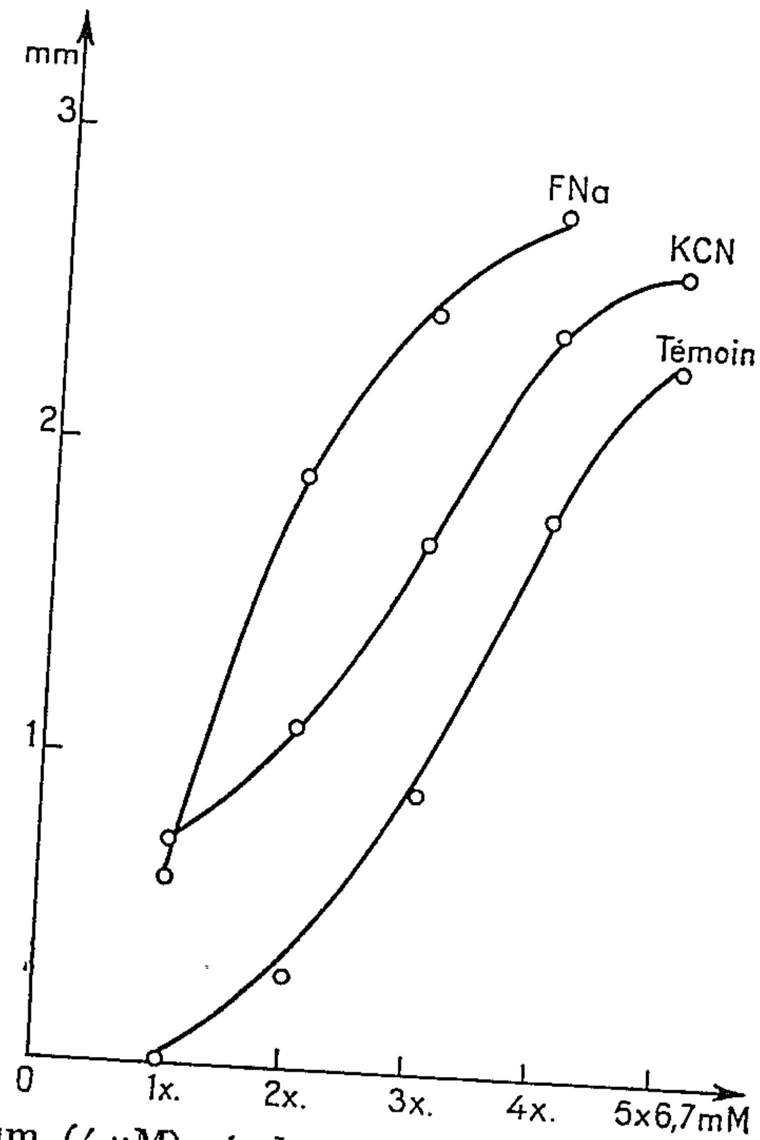
*(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)*

PHARMACODYNAMIE. — *L'action des inhibiteurs enzymatiques sur la sensibilité de la fibre musculaire à l'ion potassium. Effet du fluorure de sodium sur le rectus abdominis de la Grenouille.* Note (*) de MM. **Guillaume Valette** et **Kemal Ozan**, présentée par M. René Fabre.

Un muscle strié (rectus abdominis) de Grenouille mis au contact d'une faible dose de fluorure de sodium acquiert une sensibilité fortement accrue à l'action contracturante des sels de potassium.

Nous avons rapporté dans une précédente Note [1] que l'effet contracturant du chlorure de potassium sur le rectus abdominis isolé de Grenouille s'accroît en proportion notable lorsqu'on ajoute une très faible dose de cyanure de potassium (3 $\mu$M) au liquide de Ringer, dans lequel l'organe se trouve plongé.

Le taux d'amplification de la contraction dépend des doses respectives de chlorure de potassium et de cyanure de potassium, mais aussi du temps pendant lequel l'organe est maintenu au contact de l'inhibiteur enzymatique avant l'addition de l'agent contracturant. Des essais répétés nous ont montré que la valeur optimale de ce temps de contact est de 1 mn.




Effet du fluorure de sodium (4 $\mu$M) et du cyanure de potassium (3 $\mu$M) sur la sensibilité du rectus abdominis de Grenouille à l'effet contracturant du chlorure de potassium. (Moyennes de trois expériences pour chaque point.)

En abscisses : Concentration en chlorure de potassium, en millimoles.

En ordonnées : Raccourcissement du muscle en millimètres.

Le but de cette Note est d'exposer les résultats que nous avons obtenus avec un autre inhibiteur, le fluorure de sodium, dans des conditions analogues à celles que nous avons réalisées avec le cyanure de potassium.

A des concentrations très faibles et très voisines de celle que nous avions utilisée pour le cyanure (4 μM au lieu de 3 μM), le fluorure de sodium, lui aussi, sensibilise fortement le rectus abdominis à l'action contracturante du chlorure de potassium. Le temps de contact de l'organe avec l'inhibiteur doit être toutefois porté à 5 mn pour réaliser une potentialisation maximale. Pour les faibles doses de chlorure de potassium ($\leqq$ 10 mg dans le bain de 10 ml, soit 13,5 mM), l'amplitude des contractions est approximativement décuplée, alors que le taux d'accroissement de la contraction n'est plus que de 1,6 avec une dose double de chlorure de potassium.

Les courbes de la figure indiquent, en fonction de la dose de chlorure de potassium introduite dans le bain, le degré de contraction du rectus abdominis (exprimé par le raccourcissement en millimètres) observé en l'absence et en présence de fluorure de sodium introduit à la concentration uniforme de 4 μM.

A titre de comparaison est portée sur la figure la courbe obtenue avec le cyanure de potassium à la concentration précédemment employée (3 μM).

Ainsi, nous constatons que le fluorure de sodium, inhibiteur de la glycolyse exerce sur le rectus abdominis de Grenouille un effet sensibilisant à l'égard du chlorure de potassium encore plus puissant que le cyanure de potassium, inhibiteur d'oxydation.

(*) Séance du 13 avril 1964.

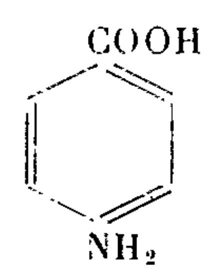
(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1643.

*(Laboratoire de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie de Paris.)*

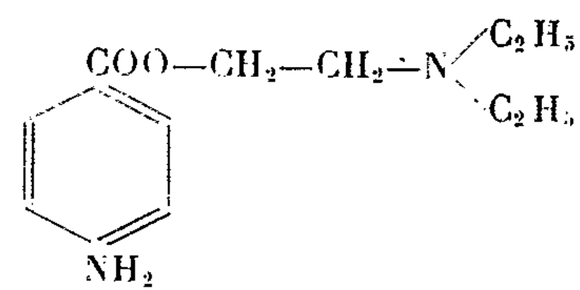
CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Le métoclopramide et ses homologues. Introduction à leur étude biologique.* Note (*) de MM. **Louis Justin-Besançon**, **Claude Laville** et **Michel Thominet**, présentée par M. Raymond Turpin.

Le métoclopramide décrit dans la présente Note possède des effets antiémétiques puissants, est dépourvu d'action sur le système nerveux végétatif et n'a qu'un faible effet dépresseur sur le système nerveux central. Cet ensemble de propriétés biologiques est partagé par une série de dérivés répondant à la même structure chimique générale.

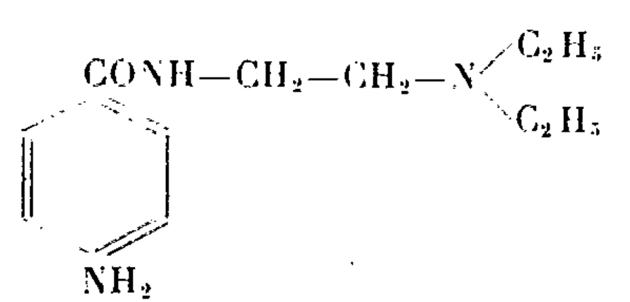
L'orientation vers des activités diverses des produits de transformation de la procaïne a été justement soulignée par René Hazard (1). On peut donner en exemple la diversité des activités biologiques des dérivés de l'acide paraaminobenzoïque :



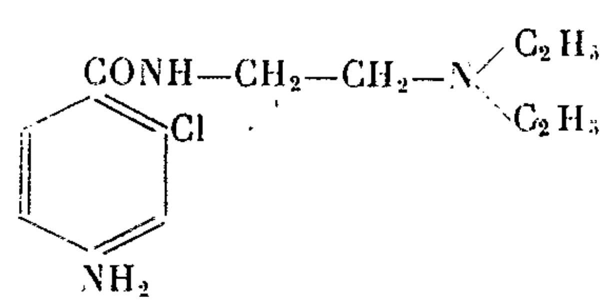
(I)
Acide *p*-aminobenzoïque
*Antisulfamide.*



(II)
Procaïne
*Anesthésique local.*



(III)
Procaïnamide
*Antifibrillant.*

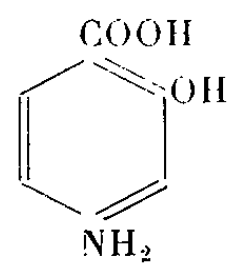


(IV)
Orthochloroprocaïnamide
*Antiémétique.*

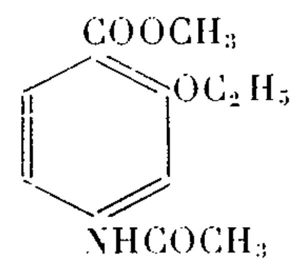
Si la procaïne n'est pas dépourvue de quelques propriétés antiémétiques (J. Cheymol et Quinquaud) (2), son dérivé, l'orthochloroprocaïnamide (OCPA) synthétisé par l'un d'entre nous (Michel Thominet, 1953) possède des propriétés antiémétiques importantes (François Besançon, 1957) (3). De surcroît, l'OCPA présente, parmi les antiémétiques, un caractère nouveau observé par F. Besançon, à savoir une absence d'action neurovégétative et d'effet dépresseur sur le système nerveux central, ce qui contraste avec les effets bien connus sur le système nerveux des antiémétiques dérivés de la phénothiazine (chlorpromazine, etc.) et de l'halopéridol.

Nous avons poursuivi ces recherches en étudiant, non plus les dérivés de l'acide paraaminobenzoïque, mais ceux de l'acide paraaminosalicylique,

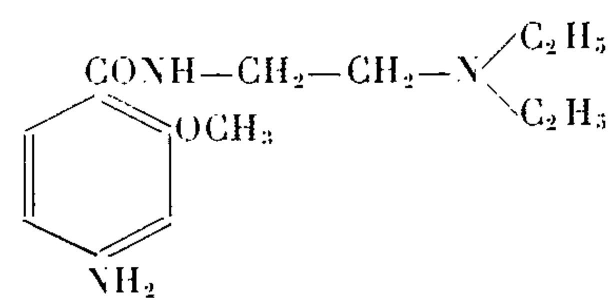
et nous avons également trouvé, parmi eux, une orientation biologique très diverse, comme en témoigne la comparaison des molécules suivantes :



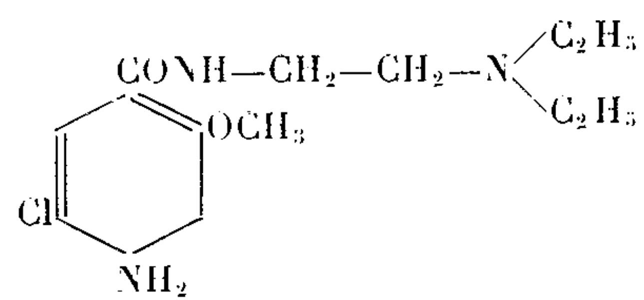
(V)
P. A. S.
*Tuberculostatique.*



(VI)
Éthopabate
*Coccidiostatique.*



(VII)
*o*-méthoxyprocaïnamide
*Anesthésique local.*



(VIII)
Métoclopramide
*Antiémétique.*

De même que le procaïnamide possède à la fois des propriétés anesthésiques locales et antiémétiques, de même son analogue dérivé du P. A. S., l'amide (VII), décrit comme anesthésique local (R. O. Clinton et coll.), s'est révélé dans nos expériences, comme doué d'un certain effet antiémétique vis-à-vis de l'apomorphine. Nous avons découvert de plus que cet effet est considérablement augmenté, dans le corps (VIII), par la présence d'un halogène sur le noyau benzénique. Nous avons donc entrepris une étude plus approfondie de ce corps original, dont nous avons réalisé la synthèse et auquel nous avons fait attribuer une dénomination commune : métoclopramide ([1]), abréviation de sa dénomination chimique : méthoxy-2 chloro-5 procaïnamide.

Le métoclopramide est un antiémétique qui, administré par voie orale chez le Chien, est 35 fois plus actif que la chlorpromazine vis-à-vis des vomissements provoqués par l'apomorphine. Son antagonisme de l'action émétique de l'hydergine et du sulfate de cuivre l'égale aux dérivés les plus puissants de la phénothiazine.

Par contre, ses effets sur le système nerveux central sont très restreints, comme en témoigne sa comparaison avec la chlorpromazine et quelques autres dérivés phénothiaziniques dans les épreuves suivantes : activité cataleptique chez le Rat; test à la traction chez la Souris; activité sur la narcose barbiturique chez la Souris; activité vis-à-vis de l'analgésie morphinique chez la Souris; action sur la motilité spontanée chez la Souris; activité antiapomorphine chez le Rat et antimorphine chez la Souris; activité antinicotine chez le Lapin et antitrémorine chez la Souris, ainsi qu'un certain nombre d'autres épreuves explorant le système nerveux central.

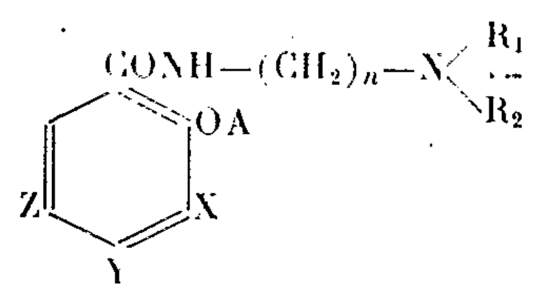
Mais le point le plus remarquable de son étude biologique réside dans son absence presque totale d'action sur le système nerveux végétatif, sympathique et parasympathique. De même, il faut noter son absence d'effet antihistamine, antisérotonine, antiadrénaline et la modicité de son effet antinoradrénaline. Il convient aussi de souligner la faiblesse ou l'absence de ses effets cardiovasculaires.

Il est évident que ces particularités posent des problèmes nouveaux concernant le rôle qu'on a attribué à l'activité de certains intermédiaires (sérotonine, noradrénaline, etc.) dans le mode d'action de substances agissant sur le système nerveux central ou végétatif.

Au total, le métoclopramide se comporte comme l'un des plus puissants antiémétiques connus et partage avec l'orthochloroprocaïnamide ses caractères particuliers à l'égard du système nerveux central et végétatif.

Il était donc nécessaire de vérifier si cette substitution en *ortho* de l'acide paraaminobenzoïque, telle qu'elle est réalisée par un halogène dans l'OCPA ou un groupe alcoxy dans le métoclopramide, possède une signification générale concernant les rapports de leur constitution chimique à leur action biologique.

Nous avons donc poursuivi, chez plusieurs espèces animales, une étude de quelque 350 homologues, analogues, isostères ou dérivés du métoclopramide, substances dont nous avons réalisé la synthèse et qui répondent à une structure, que nous avons définie en 1961, représentée par la formule générale




Un certain nombre de ces dérivés, qu'on peut grouper sous le nom d'orthopramides ou *o*-pramides, par analogie avec le chef de file de la série, le métoclopramide, possèdent des propriétés biologiques particulières, qui permettent de mieux éclairer les rapports de leur constitution à leur action et nombre d'entre eux s'apparentent étroitement à l'OCPA et au métoclopramide par leurs effets antiémétiques, sans réaction nerveuse ou végétative. Leur point d'attaque essentiel, mais non exclusif, se situe sur l'area postrema ([5]), les noyaux du tronc cérébral et au niveau de la formation réticulée.

(*) Séance du 13 avril 1964.

([1]) R. Hazard, *Actualités pharmacologiques*, 7e série, 1954, p. 95.

([2]) J. Cheymol et A. Quinquaud, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 240.

([3]) Fr. Besançon, *Contribution à la physiologie du vomissement par l'étude d'un antiémétique non dépresseur : l'orthochloroprocaïnamide* (*Thèse de Sciences*, Paris, 1957).

([4]) *Pharmacopée française* (*J. Officiel*, 4 février 1964).

([5]) H. Borison et S. Wang, *Pharmacol. Rev.*, 5, 1953, p. 193.

(*Faculté de Médecine de Paris*
et *Centre de Recherches S.E.S.I.F. de Longjumeau.*)

VIROLOGIE. — *Mise en évidence d'une structure d'un type particulier dans le cas de l'acide ribonucléique du virus de la mosaïque jaune du Navet* [1]. Note (*) de MM. **Claude Strazielle**, **Henri Benoit** et **Léon Hirth**, transmise par M. Roger Gautheret.

Les évolutions de la masse moléculaire moyenne en poids et du rayon de giration de l'acide ribonucléique du virus de la mosaïque jaune du Navet, sont étudiées en fonction des quantités croissantes de versène ajoutées aux suspensions. Les résultats obtenus nous conduisent à envisager pour cet acide ribonucléique une structure circulaire.

On a montré, dans une série de Notes précédentes [[2], [3]], que l'acide ribonucléique (RNA) extrait du virus de la mosaïque jaune du Navet (VMJN), se caractérise par une masse moléculaire moyenne en poids : $M_w = 2.10^6$, mais que ce RNA se fragmente en présence de versène. Cette fragmentation est accompagnée d'un changement de configuration car le rayon de giration du RNA ne varie pratiquement pas, bien que la masse diminue notablement.

Des expériences qui seront décrites dans un prochain Mémoire, ont montré que les résultats obtenus n'étaient pas liés à la présence d'une ribonucléase résiduelle dans les suspensions, car un traitement à la bentonite, qui inhibe l'action de cette enzyme, ne modifie pas la valeur de la masse limite obtenue en présence du versène 0,01 M. De même, on a vérifié que le changement de configuration observé ne pouvait être provoqué par la variation de la force ionique du milieu.

Pour tenter de comprendre la signification de ce dernier point, nous avons suivi par diffusion de la lumière, la variation de la masse moléculaire moyenne en poids $M_w$ et du rayon de giration $\bar{R}$ en fonction de la concentration en versène ajoutée. Les différents échantillons de RNA préparés comme il a été indiqué par ailleurs [2], sont, au départ, en suspension dans du tris $10^{-2}$ M ou du tampon phosphate $10^{-2}$ M à pH 7. Les concentrations de versène ajoutées varient de $10^{-6}$ à $10^{-2}$ M.

Ce type d'expériences a été réalisé sur un certain nombre de préparations et la figure 1 rapporte les résultats obtenus pour trois d'entre elles. Nous y avons représenté la masse moléculaire $M_w$ et le rayon de giration $\bar{R}$ en fonction de la concentration en versène.

Les courbes de la figure 1 montrent que, pour des concentrations en versène inférieures à $8.10^{-4}$, le rayon de giration augmente, alors que la masse ne change pas. Les détails des résultats obtenus seront discutés dans un Mémoire.

Ces résultats ont été retrouvés pour des préparations de RNA provenant de virus qui avaient été préalablement traités par le versène, afin d'éliminer les ions lourds présents dans les suspensions de virus et pouvant causer des artefacts.

Nous avons étudié enfin dans une autre série d'expériences, l'action de la ribonucléase sur le RNA du VMJN et nous l'avons comparée à celle obtenue sur le RNA extrait du virus de la mosaïque de Tabac (VMT). Nous avons constaté (*fig.* 2) que la dégradation observée dans le cas du RNA de VMT s'accompagne immédiatement d'une diminution du

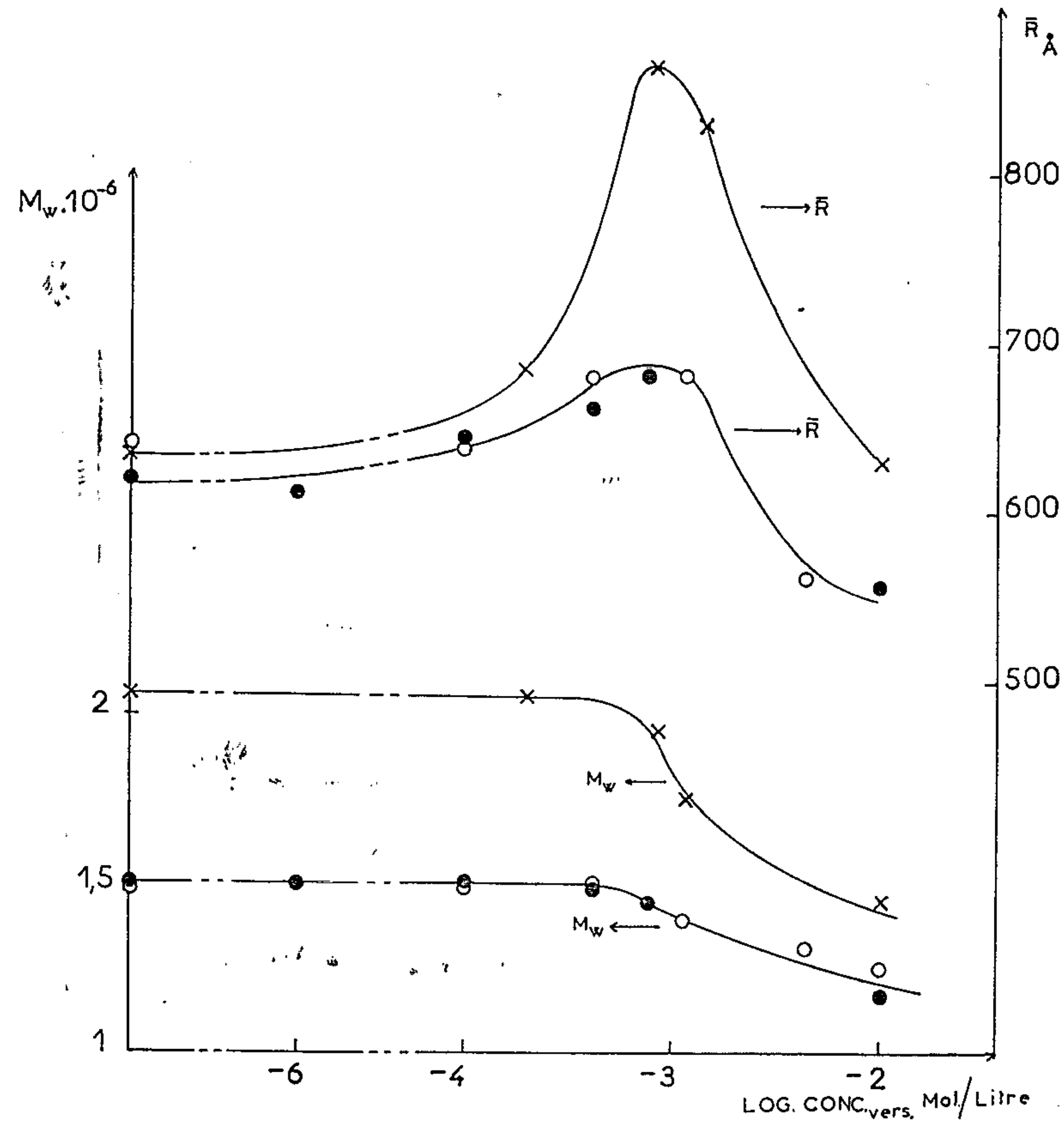



Fig. 1.

P.58 : × en suspension dans le tris 0,01 M.
P.56 : O » » tampon phosphate 0,01 M, pH 7.
P.57 : O » » tampon phosphate 0,01 M.

rayon de giration, tandis que pour le RNA de VMJN, ce dernier reste constant ou passe même par un faible maximum avant de diminuer et ceci malgré la chute de la masse qui suit l'addition de la ribonucléase.

*Interprétation des résultats.* — Parmi toutes les solutions envisagées pour expliquer l'augmentation du rayon de giration sans changement de la valeur de la masse, la seule qui nous ait paru satisfaisante consiste à admettre qu'avant l'action du versène, la chaîne se présente sous la forme d'une boucle plus ou moins régulière dont la rupture en un point par l'addition d'une faible quantité de versène aboutit à la transformer en une chaîne linéaire dont les dimensions sont évidemment plus grandes.

Cette explication permet donc de comprendre pourquoi les dimensions de la molécule augmentent sans que la masse varie, et si l'on prend pour modèle la chaîne de Gauss, il est très facile de donner de ce phénomène une explication quantitative.

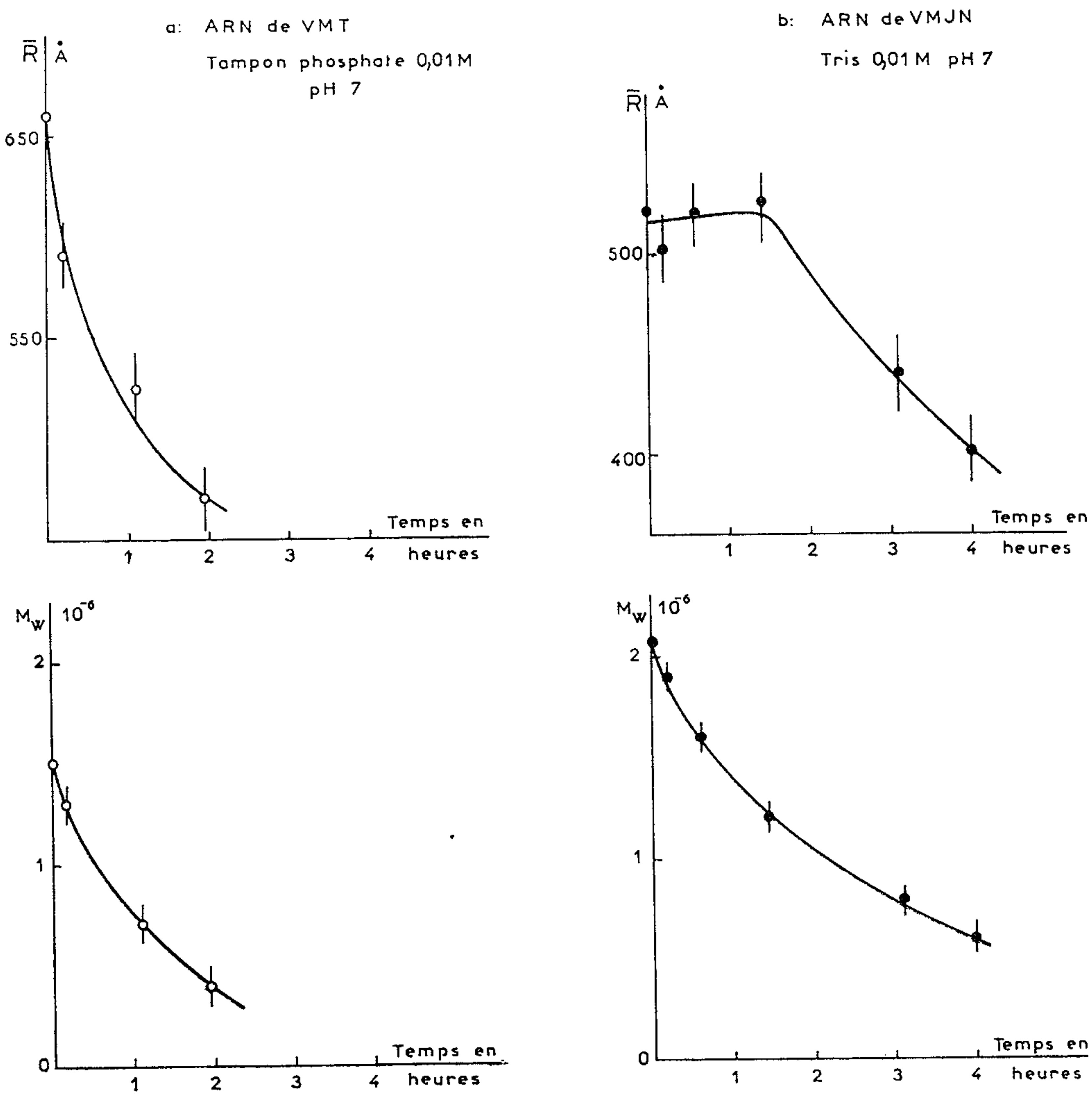



Fig. 2. — Action de la ribonucléase sur le RNA de VMT et de VMJN.

| | *a.* RNA de VMT. | *b.* RNA de VMJN. |
|---|---|---|
| Concentration en RNAse........ | 2.10⁻³ μg/ml | 2.10⁻³ μg/ml |
| Concentration en RNA.......... | 20 mg/100 ml | 17,1 mg/100 ml |

Sachant en effet [4] que, pour une boucle de N chaînons de longueur $b$, le carré moyen de la distance entre le chaînon $i$ et le chaînon $i+p$ est donné par la formule

$$\overline{p^2} = b^2 \frac{p(N-p)}{N},$$

on calcule alors le carré du rayon de giration en utilisant les formules classiques (5) :

$$\overline{R}^2 = \frac{Nb^2}{12},$$

tandis que pour la chaîne dont les extrémités ne sont pas jointes, on a

$$\overline{R}^2 = \frac{Nb^2}{6}.$$

Ainsi, quand on passe de la boucle à la chaîne linéaire, le rayon de giration est augmenté d'un rapport 2 = 1,41. Nos résultats, dans le cas le plus favorable, conduisent à un rapport

$$\frac{\overline{R}_{\text{chaîne}}}{\overline{R}_{\text{boucle}}} = 1,39$$

Le schéma explicatif que nous proposons nous conduit à admettre, en nous appuyant sur les résultats précédents [(3), (6)], que le RNA de VMJN est une chaîne polynucléotidique continue et fermée pouvant présenter des ruptures au hasard masquées par les ions lourds.

Lorsqu'on ajoute une petite quantité de versène, on révèle en moyenne une coupure pour un certain nombre de molécules, et l'on obtient ainsi l'augmentation calculée de $\overline{R}$ sans variation de masse. Si l'on fait croître la teneur en versène, le nombre de coupures par molécule augmente et, de ce fait, la masse diminue, entraînant une chute du rayon de giration.

Cette explication est confirmée par les expériences avec la ribonucléase. Cette dernière provoque des coupures en moyenne plus nombreuses que dans le cas du versène, ce qui amène une diminution de la masse moléculaire et masque en partie l'augmentation du rayon de giration due à l'ouverture de la boucle.

*En résumé*, nous avons montré que le RNA de VMJN présente en solution une structure d'un type nouveau. Il est logique d'admettre que cette structure est le reflet de celle que possède le RNA dans la capside, ce qui nous conduit à penser que le RNA de VMJN est très probablement sous une forme circulaire à l'intérieur du virion.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Travail réalisé avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique.

(2) L. Hirth, P. Horn et C. Richard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1500.

(3) C. Strazielle, P. Horn et L. Hirth, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 418.

(4) M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1656.

(5) P. Doty et H. Benoit, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 958.

(6) L. Hirth, P. Horn et C. Strazielle, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 212.

(*Centre de Recherche sur les Macromolécules et Département des Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude immunoélectrophorétique des plasmas d'hémophile A et de maladie de Willebrand.* Note (*) de Mme **Henriette Vainer** et M. **Jacques Caen** (1), présentée par M. Bernard Halpern.

Le sérum de lapin anti-plasma-humain-total-d'hémophile A est capable de révéler dans le plasma d'hémophile A et dans le plasma normal une ligne de précipitation secondaire ayant la position électrophorétique des γ-globulines. Ce même antisérum ne révèle pas le dédoublement de la ligne des γ-globulines en présence des plasmas provenant de malades atteints de maladie de Willebrand. Les sérums anti-plasma-humain-normal ou anti-plasma Willebrand ne mettent pas en évidence cet aspect.

L'hémophilie A se définit par un taux réduit en facteur antihémophilique A ou facteur VIII. La maladie de Willebrand associe à un allongement du temps de saignement, une réduction du facteur VIII [(2),(3)]. La transfusion de sang total, de sérum ou de plasma déplaquettisé normal frais et, mieux encore, d'hémophile A [(4), (6)] chez un malade atteint de maladie de Willebrand est capable de corriger rapidement et brièvement le temps de saignement et d'augmenter tardivement mais durablement l'activité en facteur VIII. Tandis que la demi-durée de vie du facteur VIII est voisine de 6 à 10 h, l'élévation du taux de facteur VIII chez le Willebrand transfusé est retrouvée 24 à 30 h après la transfusion. On sait également que la transfusion de plasma Willebrand chez l'hémophile A n'a aucun effet correcteur [(4), (5), (6)]. *In vitro*, les plasmas d'hémophile A et de maladie de Willebrand ne se corrigent pas en activité VIII. Ces résultats ont permis d'envisager que le plasma d'hémophile A, plus que le plasma normal, contiendrait un constituant plasmatique agissant sur le temps de saignement et un constituant fonctionnant comme un « profacteur », absent chez le malade atteint de maladie de Willebrand, qui permettrait chez ce dernier la synthèse du facteur A [(5), (6)], ce même constituant plasmatique étant indispensable à l'activité totale du facteur antihémophilique A, la similitude des deux activités plasmatiques restant à prouver [(5), (6)]. L'objet de ce travail est l'exposé des résultats obtenus au cours des analyses immunoélectrophorétiques des plasmas d'hémophile A, de Willebrand et de plasmas normaux à l'aide des antisérums correspondants préparés sur le Lapin, en vue de déceler les éventuelles différences parmi leurs constituants protéiques.

Antigènes. — Les plasmas citratés contrôlés provenaient de 13 hémophiles A, 9 maladies de Willebrand, 16 sujets normaux (tableau I). Les plasmas ont été déplaquettisés par centrifugation de 30 mn à + 4°C et à 5 000 t/mn et conservés à 4°C en présence de merthiolate de sodium (au 1/10 000). La même technique a été utilisée tant pour les plasmas qui ont servi à l'immunisation des lapins que pour ceux utilisés pour éprouver les immunsérums.

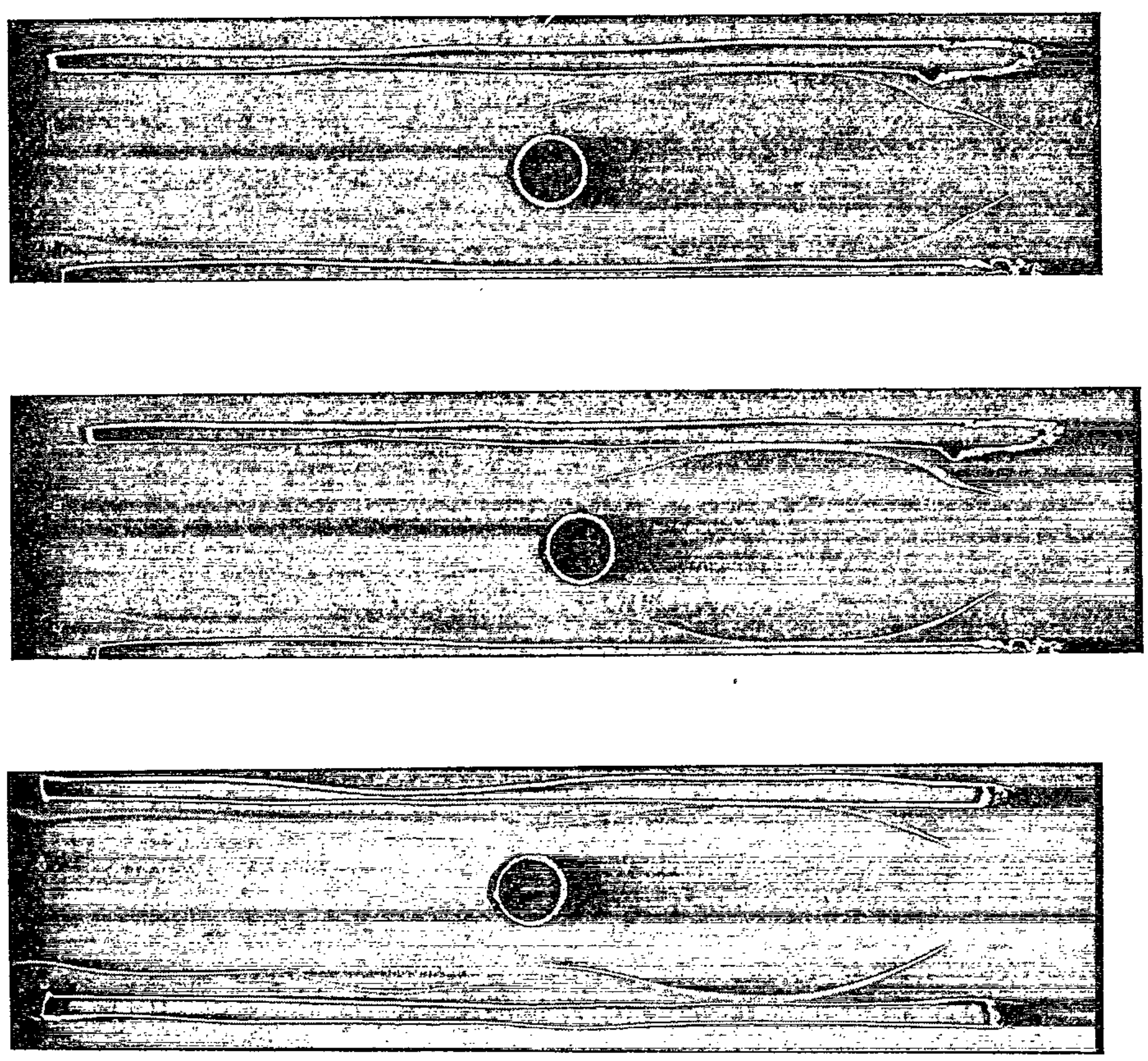
ANTISÉRUMS. — Des lots de trois lapins (3 kg) ont été inoculés par voie i/m puis i/v en utilisant les mélanges plasma + adjuvant complet de Freund (a/a); une semaine après la dernière injection, le sang est prélevé et le sérum conservé à + 4°C en présence de merthiolate de sodium. *L'électrophorèse sur papier* est faite selon Grassman et Hannig en tampon médinal-véronal à pH 8,4, $\mu = 0,1$ sous un courant de 120 V à la température du laboratoire. La coloration des bandes (papier Whatman n° 1) est faite selon Jenkes et l'élution à la soude décinormale ont permis le dosage des fractions après les lectures photométriques à 540 mµ en cuves de 1 cm. Nous avons pratiqué *l'immunoélectrophorèse en gel de gélose* selon Grabar et Williams, à la température du laboratoire, en utilisant 0,15 à 0,2 ml d'antigène dilué au demi en gélose ou en tampon et 0,4 à 0,5 ml d'antisérum pour la révélation. Les *protéines totales* ont été dosées selon Folin et Ciocalteu et les résultats exprimés selon une courbe standard établie avec de l'albumine bovine cristallisée. Toutes les lectures ont été faites au spectrophotomètre « Zeiss LQ 2 » ($\lambda = 540$ mµ). *Temps de saignement* selon Duke et Ivy modifié par Borchgrevink ([3]). Dosage du facteur VIII ([3]). *Test photométrique* à l'ADP ([7]).

TABLEAU I

| Diagnostic. | Nombre de cas examinés. | Dédoublement de la ligne des γ-globulines en présence de sérum antihémophilique A | | |
|---|---|---|---|---|
| | | positif. | douteux. | négatif. |
| *Hémophilie A :* | | | | |
| sans anticoagulant circulant........ | 10 | 10 | – | – |
| avec anticoagulant circulant........ | 3 | 1 | 2 | – |
| *Maladie de Willebrand*............ | 9 | – | – | 9 |
| *Témoins*......................... | 16 | 12 | 4 | – |

RÉSULTATS. — Le contenu en protéines totales des divers plasmas et sérums étudiés et l'électrophorèse sur papier et en gel de gélose ne révèlent pas de différences significatives entre les plasmas d'hémophile A, de malades atteints de maladie de Willebrand et les sujets normaux contrôlés. L'immunoélectrophorèse, par contre, révèle en présence de sérum de lapin anti-plasma-total d'hémophile A (tableau I), 11 fois sur 13, un dédoublement de la ligne des γ-globulines (*fig.* 1 *a*) en présence de plasma d'hémophile A transfusé ou non (deux des cas douteux ont une activité anticoagulante circulante). Dans aucun de nos neuf cas de maladie de Willebrand nous n'avons obtenu ce dédoublement (*fig.* 1 *b*). Chez les témoins le dédoublement de la ligne des γ-globulines se retrouve nettement 12 fois sur 16 plasmas contrôlés. Le sérum de lapin anti-plasma-normal ou anti-plasma de Willebrand ne permettent jamais de révéler ce dédoublement. La révélation du dédoublement de la ligne des γ-globulines est nette même après la dilution des réactifs. L'épuisement du sérum anti-hémophile par le plasma total Willebrand, dans le but de

conserver la ligne secondaire, élimine complètement les lignes de précipitation. Une γ-globuline humaine normale purifiée par fractionnement sur colonne de DEAE-cellulose (selon la technique de Fahey et coll.) épuise les deux lignes également. Les travaux en cours essayent de préciser s'il s'agit d'un type d'anomalies qualitatives des lignes des γ-globulines



*a* *b* *c*

Immunoélectrophorégrammes des plasmas humains : d'hémophile A (*a*); de maladie de Willebrand (*c*) et de normal (*b*) révélés par : ligne supérieure (*a*, *b* et *c*), sérum de lapin anti-plasma-d'hémophile A; ligne inférieure (*a* et *c*), sérum de lapin anti-plasma-normal; ligne inférieure (*b*), sérum de lapin anti-plasma Willebrand.

normales, de l'appartenance de ce constituant à l'un des membres de la famille des γ-globulines normales porteurs de déterminants antigéniques communs, aux γ-paraprotéines du type Bence-Jones avec une parenté antigénique partielle avec les γ-globulines ou à un fragment (polypeptidique) résultant d'un clivage enzymatique [(8) à (11)].

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) Travail effectué avec la collaboration technique de Mlles D. Chatelain et H. Michel.

(2) I. M. Nilsson, M. Blomback et B. Blomback, *Acta Med. Scand.*, 164, n° 3, 1959, p. 263.

(3) P. Cornu, M. J. Larrieu, J. Caen et J. Bernard, *Nouv. Rev. Fr. Hématol.*, 1, n° 2, 1961, p. 231.

([4]) P. Cornu, M. J. Larrieu, J. Caen et J. Bernard, *Brit. J. Haemat.*, 9, nº 2, 1963, p. 189.
([5]) D. W. Mac Lester et J. B. Graham, *Nature*, 197, nº 708, 1963, p. 4868.
([6]) J. Caen, in *Proc. Conf. Intern. Hemophilie*, Washington, 1963.
([7]) H. Vainer et J. Caen, *Nouv. Rev. franç. Hematol.*, 3, nº 2, 1963, p. 149.
([8]) J. Heremans, *Les globulines sériques du système* γ, livre, éd. Arscia, 1961.
([9]) P. Grabar et P. Burtin, *Analyse immunoélectrophorétique*, livre, 1960.
([10]) F. L. Fahey et A. Solomon, *J. Clin. Invest.*, 42, 1963, p. 811.
([11]) S. Migita et F. W. Putnam, *J. Exp. Med.*, 117, 1963, p. 81.

*(Laboratoire d'Hémostase,*
*Institut de recherches sur les leucémies et maladies du sang,*
*Hôpital Saint-Louis, Paris.)*